Beiträge zur Kenntnis der Kunstharze

(Albertole)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Bern

von

EMIL NIEMANN
Apotheker und Nahrungsmittelchemiker
Bad Godesberg a/Rhein (Deutschland)

Druckerei der Anstalt Bethel, Bethel bei Bielefeld

1930

Beiträge zur
Kenntnis der Kunstharze
(Albertole)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Bern

von

EMIL NIEMANN
Apotheker und Nahrungsmittelchemiker
Bad Godesberg a/Rhein (Deutschland)

Druckerei der Anstalt Bethel, Bethel bei Bielefeld

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. A. Tschirch angenommen

Bern, den 5. November 1930

Der Dekan:
Ed. Fischer

Meiner lieben Mutter!

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Tschirch von mir im Sommer-Semester 1929 im pharmazeutischen Institut der Universität Bern begonnen und dortselbst im Sommer-Semester 1930 zu Ende geführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Tschirch, sage ich für seine Anregungen und Ratschläge meinen herzlichsten Dank. Er war nicht nur der stets gütige Lehrer, sondern auch ein verehrungswürdiger väterlicher Freund. Ich werde ihm für seine Fürsorge stets dankbar bleiben. —

Einleitung

Der Begriff „Harz" läßt sich nicht scharf definieren, da die Harze Mischprodukte sind und in ihrer Zusammensetzung große Verschiedenheiten aufweisen.

Nach Tschirch[1]) versteht man unter Harz einen gewissen Zustand, ebenso wie etwa Oel, Schleim, Gummi. Harz ist kein rein chemischer, sondern ein physikalisch-technischer Begriff, entstanden aus der Praxis des täglichen Lebens.

Maßgebend für die Zuordnung eines Körpers zu den Harzen ist nach Tschirch, neben der pflanzlichen Provenienz, die Summe der Eigenschaften physikalischer und in geringerem Grade auch chemischer Natur.

Die Unlöslichkeit der Harze im Wasser, die Löslichkeit derselben in den meisten Lösungsmitteln aus der Reihe der Alkohole und Aether, das Erweichen beim Erwärmen, die relative Schwerlöslichkeit in Petrolaether, die Schmelzbarkeit der Harze zu einer mehr oder weniger klaren Flüssigkeit, Klebrigkeit der Lösungen, Eintrocknen der alkoholischen Lösungen zu einem „Film", relative Resistenz gegen Reagentien, vollkommene Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnis (Beweis: der Bernstein, ein fossiles Harz, welches Jahrtausende den Angriffen von Bakterien und enzymatischen Substanzen der Fäulnis Widerstand geleistet hat, allerdings nicht ohne innere Umlagerungen zu erfahren), die Bildung von Harzseifen beim Behandeln mit Alkalien, das Brennen mit russender Flamme. Alles dies sind die Eigenschaften, die nach A. Tschirch den Begriff „Harz" ausmachen und auch die Vielseitigkeit der Verwendung der Harze in der Industrie bedingen.

Die Naturharze sind Sekrete! Einmal in der Pflanze gebildet, kehren sie nicht mehr in den Kreislauf des Stoffwechsels zurück. Das Sekret wird aus den normalen Zellinhaltsbestandteilen in den sezernierenden Zellen gebildet. Die zunächst entstehenden sekretogenen Substanzen, die in diesen Zellen vorkommen, stehen den eigentlichen Sekreten schon nahe. Die Bildung des fertigen Sekretes erfolgt jedoch erst in den Sekretbehältern, einer Schicht, die Tschirch die resinogene oder sekretogene Schicht bezeichnet.

Alle die Eigenschaften, die Tschirch als maßgeblich für die Zuordnung eines Stoffes zu den natürlichen Harzen bezeichnet, finden

[1]) Tschirch: Die Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., Seite 3.

sich auch bei vielen, nicht allen künstlichen Harzen, mit Ausnahme natürlich der pflanzlichen Herkunft, — Scheiber-Sändig[2]) sagen:

„An sich könnte man versucht sein, natürliche und künstliche „Harze" unter einem neuen Sammelnamen zusammenzufassen, um auf diese Weise die Bezeichnung „Harze" auch weiterhin speziell für die entsprechenden pflanzlichen Sekrete reservieren zu können. Man wird aber von vornherein solchem Bestreben ablehnend gegenüberstehen dürfen, da man schon seit je in allen praktischen Wissenszweigen von „Harzen" zu sprechen gewohnt ist und im übrigen, sofern es notwendig erscheint, durch die schon jetzt übliche Unterteilung in „natürliche" und „künstliche" Produkte ausreichend genau unterscheiden kann"[3]).

Für die Erkennung irgendeiner Substanz als „Harz" ist zunächst der äußere Habitus maßgebend. Glasigamorphe Beschaffenheit legt sofort die Vermutung nahe, daß es sich um ein Harz handelt. Neben dem glasigamorphen Zustand kann aber auch ein trüb amorpher oder auch trübkristalliner Zustand auftreten, ohne daß man bei dem betreffenden Körper die Natur als Harz in Abrede stellen muß. Weiterhin kommt in Betracht das Verhalten beim Erwärmen und insbesondere auch als gekühlte Schmelze. Zeigt z. B. letztere während längerer Zeit keine Neigung zur Kristallisation, so liegt gegen die Anerkennung eines Körpers als „Harz" kein Grund vor. Natürlich kann man den Begriff „amorphe" und „harzartige" Körper nicht als identisch auffassen. Vielmehr muß bei Produkten letzterer Art noch eine weitere Eigenschaft ausgebildet sein, die Fähigkeit zur Bildung von Filmen.

Auch Tschirch hat diese letztere Forderung aufgestellt, als er die oben aufgeführten Grundforderungen für den Begriff „Harz" formulierte. Jedenfalls ist die kolloide Beschaffenheit wesentlich für die technische Verwertung.

Sowohl den Naturharzen wie auch den Kunstharzen liegen Ausgangsstoffe nichtharziger Beschaffenheit zugrunde. Bei den natürlichen Harzen sind diese von der Pflanze gebildeten Körper selbstredend nicht ohne weiteres erkennbar. Tschirch nimmt für Harze und aetherische Oele (speziell Terpene) die gleichen Muttersubstanzen an. Anders bei den künstlichen Harzen; hier hat man über die Vorgänge der Harzbildung wenigstens meistens eine ungefähre Kenntnis.

Stellt man die Reaktionsfolge bei den künstlichen und den Naturharzen einander gegenüber, so erhält man das folgende Bild:

---

[2]) Scheiber-Sändig: „Die künstlichen Harze", Seite 13.

[3]) Scheiber-Sändig: „Die künstlichen Harze."

Natürliche Harze:	Kunstharze[4]):
unbekannte Ausgangsstoffe	bekannte Ausgangsstoffe
unbekannte Vorverbindungen	meist bekannte Vorverbindungen
Balsame; Terpentine	flüssige harzartige Stoffe
rezente Harze	lösliche „Anfangs"-Produkte
rezent-fossile Harze	durch Wärme erweichbare, in Lösungsmitteln quellende „Zwischen"-Produkte
fossile Harze	„End"-Produkte

Hier besteht eine völlige Uebereinstimmung, und nur die Zeiten, in denen sich die einzelnen Prozesse abspielen, haben bei den künstlichen Harzen eine ganz gewaltige Abkürzung erfahren. Ebenso wie ein fossiles Harz, z. B. der Bernstein, ursprünglich eine rezente Beschaffenheit aufgewiesen hat, ebenso haben bei den Kunstharzen z. B. die künstlichen Kopale vor Erreichung dieses Endstadiums den Zustand des flüssigen „Anfangs"-Produktes durchgemacht. Neben der Löslichkeit zeigen alle diese Produkte die Eigenschaft des allmählichen Erweichens beim Erhitzen und des unzersetzt erfolgenden Schmelzens zu einer mehr oder weniger klaren klebrigen Flüssigkeit. Hier sind wieder zwei der Eigenschaften, die Tschirch in seinen grundlegenden Kennzeichnungen für den Begriff „Harz" aufstellte, Eigenschaften, die charakteristisch sind für Stoffgemische, deren einzelne Komponenten die Fähigkeit gegenseitiger Lösung haben. Auch die Resistenz gegen Reagentien ist im allgemeinen für die Kunstharze ebenso gegeben wie bei den entsprechenden Naturprodukten, und auch die Fähigkeit, mit Alkalien Harzseifen zu bilden, findet sich bei verschiedenen Gruppen der Kunstharze. Hieraus läßt sich natürlich nicht ohne weiteres die Schlußfolgerung ziehen, daß Aufbauelemente vom Charakter der Säuren, Ester oder Säureanhydride, vorhanden sein müssen.

Daß der Begriff „Harz" sich nur auf Stoffgemische organischer Natur anwenden läßt, ergibt sich ferner auch daraus, daß Tschirch das „Brennen dieser Körper mit russender Flamme" als besonderes Charakteristikum aufstellt, eine Eigenschaft, die auf relativ hohen Kohlenstoffgehalt schließen läßt.

Scheiber und Sändig[5]) geben folgende Zusammenfassung als typisch für den Begriff „Harz":

1) die organische Beschaffenheit;

2) der Charakter als Stoffgemisch mit sich gegenseitig lösenden Bestandteilen;

3) die Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln;

---

[4]) Scheiber-Sändig: „Die künstlichen Harze."

[5]) Scheiber und Sändig: „Die künstlichen Harze", Seite 16.

4) die Fähigkeit zur Filmbildung beim Verdunsten des zur Lösung benutzten flüchtigen Lösungsmittels.

Sie geben dann noch folgende Definition:

„Harze" sind natürliche oder künstliche Stoffgemische organischer Natur, die mindestens anfänglich Löslichkeit und allmähliche Erweichbarkeit bzw. Schmelzbarkeit aufweisen und weiterhin die Fähigkeit besitzen, aus Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln bei deren Verdunstung als Filme ausgeschieden zu werden.

Diese Definition deckt sich im großen ganzen mit dem, was auch Tschirch in seinem grundlegenden Werke „Die Harze und Harzbehälter" als maßgeblich für den Begriff „Harz" anführt, wie auch eingangs schon erwähnt worden ist.

Hier lassen sich aber auch Beziehungen finden zu den Körpern, die allgemein nicht als Harze gelten. Tschirch hat durch seine Forderung der Unlöslichkeit von Harzen in Wasser eine Abgrenzung geschaffen gegenüber den Gliedern der Kohlenhydratgruppe, den Gummi- und Schleimarten pflanzlicher Herkunft.

Fette, trocknende Oele sind selbst keine Harze, sie stellen aber Vorverbindungen für diese dar. Die bei ihnen durch sehr komplizierte Reaktionen zur Ausbildung gelangenden „Oxyne" besitzen zweifellos „Harz"-Charakter[6]). Für den Eintritt dieser Bildung von Oxynen ist das Vorhandensein ungesättigter Komplexe Voraussetzung, ebenso wie sie von Polymerisationen begleitet ist[7]). Auch besteht zwischen polymerisationsfähigen Körpern, die harzartige Produkte liefern, und den fetten, trocknenden Oelen eine weitgehende Uebereinstimmung. Interessant ist hier das Verhalten des Olivenöles, welches allgemein als ein fettes, nicht trocknendes Oel gilt. Setzt man dieses den Strahlen der Quarzlampe aus, so erfolgt normales Trocknen[8]).

Ungeklärt noch ist nach Tschirch[9]) die Frage, ob auch bei Harzen Polymerisationen vorkommen. Es wird dies zwar allgemein angenommen, aber sicher erwiesen ist es noch nicht. Man stützt sich hierbei auf die Erfahrung, daß vielfach Kristalloide einfacher Konstitution in polymere Kolloide übergehen. Sicher gibt der amorphe Charakter den meisten Harzen ihre technische Bedeutung. Es ist möglich, daß mit der Oxydation auch Polymerisation Hand in Hand gehen, und daß den Polysacchariden und Polypeptiden auch Polyretine entsprechen. Die Auffassung Kronsteins, daß die natürlichen Harze Polymerisationsprodukte von einfachen Verbindungen sind, besonders von flüssigen Estern, ist in dieser allgemeinen Form nicht haltbar, zumindest aber nicht bewiesen. Wenn es auch richtig ist, daß gewisse flüssige Ester (Zimtsäureaethylester, Zimtsäure-

---

[6]) Vgl. A. Eibner. Angew. 36, 34 (1923).

[7]) Scheiber, Farbe und Lack 1926; 295 Chem. Umschau 34, Heft 1 (1927) Angew. 49 1279 (1927).

[8]) Vgl. A. Eibner u. H. Rasquin: Chem. Umschau 1926, 36.

[9]) Thoms Handbuch „Tschirch" Harze, Balsame, Kautschuk und Guttapercha.

allylester) Polymerisate von harzartiger Beschaffenheit geben (Kronstein). Und wie viele Reaktionen geben nicht im Laboratorium die dem Chemiker so unerwünschten „Harzschmieren" als eine ungewollte Harzproduktion! Und auf wie mannigfache Reaktionen gründet nicht die Industrie der Kunstharze ihre Fabrikationen, die durch unzählige Patente geschützt sind? Man ist fast versucht, zu sagen, es gibt wohl kaum einen Körper, der nicht in der Industrie der künstlichen Harze Anwendung findet oder finden könnte. Die Erzeugnisse der Industrie sind natürlich nicht identisch mit den Naturharzen, was ja auch wohl leicht begreiflich erscheint, wenn man bedenkt, daß ja auch schon die natürlichen Harze die größten Verschiedenheiten untereinander zeigen. Der Begriff „Harz" ist eben weder ein chemischer noch ein medizinischer, sondern ein physikalisch-technischer, der Praxis des täglichen Lebens entnommen. (Tschirch.)

Es soll versucht werden, einen kurzen historischen Ueberblick zu schaffen über die Entstehung der Kunstharze. Seit Liebig im Jahre 1837 gefunden hatte, daß Acetaldehyd bei der Behandlung mit Alkali einen harzartigen Körper, ein „Aldehydharz" liefert und A. v. Baeyer in Gemeinschaft mit seinem Schüler E. ter Meer[10]) in den Jahren 1872 bis 1874 fand, daß bei der Reaktion zwischen Phenolen und Formaldehyd in Gegenwart von Säuren harzartige Körper gebildet werden, haben die Versuche und Untersuchungen kein Ende gefunden, die die Herstellung von „Kunstharzen" zum Ziele hatten. Praktische Bedeutung hatte diese Beobachtung v. Baeyers zunächst ja noch nicht. Sie konnte diese auch noch nicht haben, da Formaldehyd noch ein viel zu schwer zugänglicher Körper war. Erst als die technische Herstellung des Formaldehyds durch Oxydation von Methylalkohol Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts gelang, gewann der Gedanke der Herstellung eines „Kunst"-harzes aus diesen Komponenten einen praktischen Wert. Man wandte nun den „Verharzungsprozessen" erneut die Aufmerksamkeit zu. Kleeberg, Tollens und Hosaeus, sowie Abel waren es, die sich mit diesen Vorgängen eingehend beschäftigten. Uebrigens hatten diese Versuche gar nicht die Nachahmung bestimmter Naturharze zum Ziele, sondern suchten nur Produkte zu erzeugen, die Harzeigenschaften besitzen. Die Versuche von Tollens, Kleeberg und Abel bewegten sich zuerst in Versuchsbedingungen, die, besonders bei Verwendung des Formaldehydes, die molekularen Verhältnisse weit überschritten. Als Phenolkörper gelangten Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Gallussäure und Phloroglucin zur Anwendung bei Gegenwart von starken Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure). Die erhaltenen Produkte zeigten amorphe Beschaffenheit und waren in den normalen Lösungsmitteln so gut wie nicht löslich. Auch besaßen sie keine Schmelzfähigkeit und zeigten bei hohem Erhitzen nur Verkohlen. Hosaeus und Abel sahen nunmehr von der Verwendung der starken Mineralsäuren als Kondensationsmittel ab.

[10]) Ber. 5, 1095 (1872).

So erhielt Hosaeus aus β-Naphtol und Formaldehyd bei Gegenwart von Essigsäure ein in Alkohol, Aether und Aceton lösliches Produkt von kristalliner Struktur. Aehnlich gewann Abel aus β-Naphtol und Menthol kristalline Produkte, aus β-Naphtol und Guajakol jedoch lösliche Oele bzw. amorphe Massen (Harze). Aehnliche Beobachtung bei der Umsetzung von Phenolen mit Formaldehyd in Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäuren und unter genauer Einhaltung der Formaldehydmengen teilten N. Caro, L. Kahl, Coster von Voorhout und Traubenberg mit[11]). Schon diese wenigen Erfahrungen haben den Einfluß deutlich gezeigt, den das verwendete Kondensationsmittel sowie die Menge des in Reaktion gebrachten Formaldehydes haben. Diese Erfahrungen haben denn auch bei der Bearbeitung des Gebietes durch die Industrie eine große Rolle gespielt.

Brauchbare Kunstharze erhielt man auch, indem man Formaldehyd mit Naphtalinen, Terpenen, Milchsäure u. a. kondensierte. Außer Formaldehyd sind dann auch andere Aldehyde in Anwendung gezogen worden, so z. B. Akrolein, Furfurol u. a. Bei den Cumaronharzen z. B., die aus Schwerbenzolen oder Solventnaphta durch Kuppelung des darin enthaltenen Cumarons und Indens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen, handelt es sich um eine Polymerisation.

Man unterscheidet bei den künstlichen Harzen
Kondensationsharze und
Polymerisationsharze.

Auf Grund der Mitteilungen von W. Herzog und Kreidl[12]) ist in neuerer Zeit die Ansicht vielfach vertreten, daß das Auftreten von „Harz" an das Vorhandensein gewisser Komplexe, resinogener und resinophorer Gruppen gebunden sei. Als solche werden insbesondere angesehen: Die

1. Azomethingruppe — C = N — z. B. in
   Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5 - N = CH_2$ und in
   Akroleinmethylamin $CH_2 = CH - CH = N - (CH_3)$;
2. Carbodiimidgruppe — N = C = N — z. B. in
   Carbodiarylimiden R — N = C = N — R;
3. Konjugierte Bindung — CH = CH — CH = CH — z. B. in
   Butadien $CH_2 = CH - CH = CH_2$; $CH = CH - C = O$

   Benzylidenaceton $C_6H_5CH = CH - CO - CH_3$.

Tatsächlich haben auch zahlreiche Stoffe, die eine solche „resinophore" Gruppe besitzen, die Fähigkeit, unter geeigneten Bedingungen „Harze" zu liefern. Es sind wohl im wesentlichen Polymerisationen, die hier eine Rolle spielen, oder Polymerisationen und Kondensationen nebeneinander.

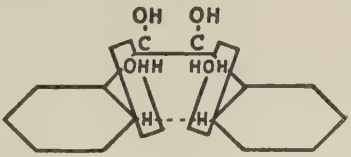
---

[11]) Scheiber-Sändig: „Die künstlichen Harze", Seite 208.
[12]) Chemiker-Ztg. 1925, 119, D.R.P. 397, 603.

A. Eibner[13]) erkannte, daß nicht der Besitz dieser Gruppe an sich, sondern lediglich eine in bestimmter Richtung sich auswirkende Fähigkeit als maßgeblich zu erachten sei. Er brachte daher die Bezeichnung „resinogene" Gruppen in Vorschlag, während er das „resinophor" den im fertigen Kunstharz vorliegenden Strukturelementen vorbehalten wissen wollte. Betrachtet man die Feststellungen von Herzog und Kreidl in diesem Sinne, so sieht man, daß Substanzen mit diesen resinophoren oder resinogenen Gruppen wohl besonders oft Reaktionen eingehen können, die eine Bildung von Harz im Gefolge haben, dies aber durchaus nicht immer tun müssen. Die Gruppen selbst sind häufig nach Ablauf der Reaktionen gar nicht mehr im „Harz" vorhanden, oder sie sind umgestaltet. In theoretischer Beziehung sind die Feststellungen von Herzog und Kreidl trotzdem nicht von geringerer Bedeutung. Denn in praktischer Hinsicht vermag die Verharzungsfähigkeit der mit polymerisierbaren Gruppen ausgestatteten Stoffe wohl recht wertvolle Fingerzeige zu geben.

Endlich erlaubt die Herzog-Kreidl'sche Theorie nach Scheiber und Sändig[14]) plausible Vorstellungen über den Umwandlungsvorgang vieler Stoffe nicht harzartigen Charakters in gewissermaßen Endprodukte, unter Umgehung der löslichen und schmelzbaren (normalen) Zwischenphasen. Bei natürlichen Produkten trifft dies für den Japanlack zu. Mangels hinreichender Kenntnisse über die wahre Konstitution der mit „resinophoren" bzw. „resinogenen" Gruppen ausgestatteten Seitenkette — $C_{15}H_{27}$ des Urishiols, kann man den Reaktionsverlauf hier allerdings nur vermuten. Tiefere Einblicke erlauben aber die Filmbildungsvorgänge bei trocknenden Oelen, die in einer merkwürdigen Abhängigkeit zur Konstitution der zugrunde liegenden Glyceride stehen[15]).

A. Tschirch[16]) sagt: Merkwürdigerweise macht sich die Kunstharzfabrikation nicht die Ergebnisse der Aufklärung der Naturharze zunutze, ging z. B., was doch nahegelegen hätte, nicht vom Phenanthren oder Reten aus, sondern knüpfte an die Verharzung der Aldehyde an und versuchte Kondensationen bzw. Polymerisationen zwischen Aldehyden und Phenolen; aber möglicherweise entsteht z. B. bei der Kondensation des Formaldehydes mit Phenol durch Ringschluß ein Phenanthrenring:

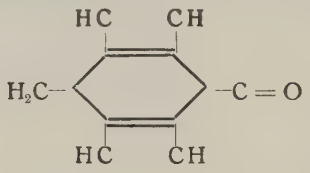


[13]) Angew. 36. 33 (1923).
[14]) Scheiber und Sändig: „Die künstlichen Harze."
[15]) J. Scheiber: Farbe und Lack 1926, 295. 1927, 75. Chem. Umschau, Heft 1, 1927.
[16]) Tschirch: „Harze, Balsame, Kautschuk und Guttapercha" in „Thoms Handbuch".

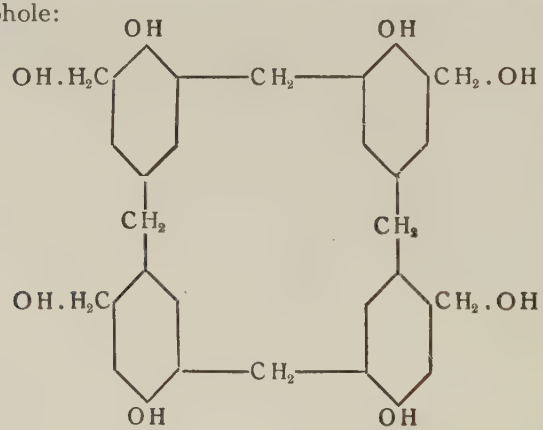
Denn die Fabrikation der Phenolharze läuft doch wohl in erster Linie auf Kondensation, d. h. Wasserabspaltung heraus, und die, bei der Kunstharzherstellung regelmäßig beobachtete, fortschreitende Aenderung des Aggregatzustandes beim Erhitzen auf eine fortschreitende Wasserabspaltung, die ja nicht immer zu Estern und Laktonen führen muß. Dabei kann es natürlich auch zu Polymerisationen kommen, wie bei der Bildung des künstlichen Kautschuks.

Ueber die Konstitution der Kunstharze hat man sich vielerlei Vorstellungen gebildet[17]).

Wohl geht bei den Phenolharzen von der tautomeren Form des Phenols aus:

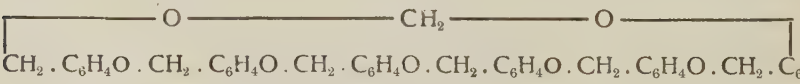


Raschig hält die alkalilöslichen Phenolharze für Dioxydiphenylmethanalkohole:

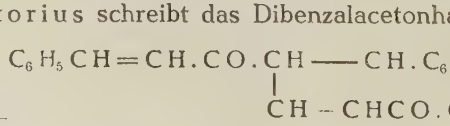


Kronstein denkt an die Entstehung großer Ringsysteme.

Bakeland und Lebach nehmen die Verkettung der aliphatischen und aromatischen Reste zu einem Oxybenzylmethylenglucolanhydrid an.

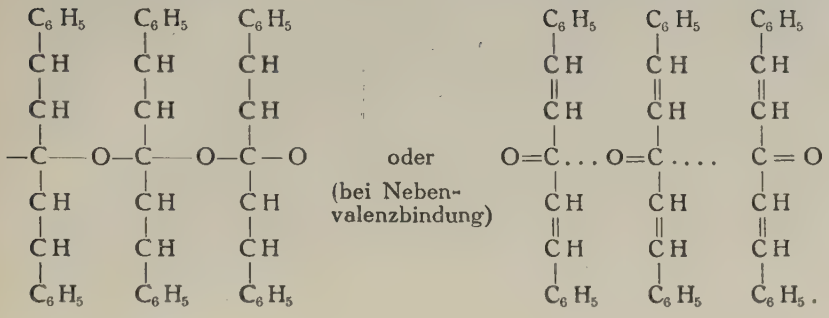


Praetorius schreibt das Dibenzalacetonharz:

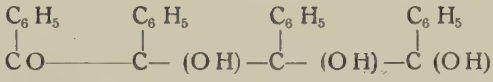


[17]) A. Tschirch in Thoms „Handbuch der prakt. und wissenschaftl. Pharmazie".

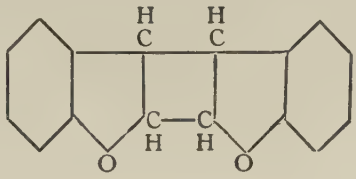
Herzog formuliert:



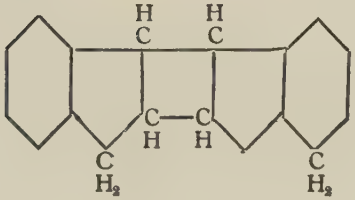
Für die einfachen Aldehydharze denken sich Ciamician und Silber die Kondensation so:



Bei den Cumaron- und Inden-Harzen nimmt Eibner Polymerisation an zu:

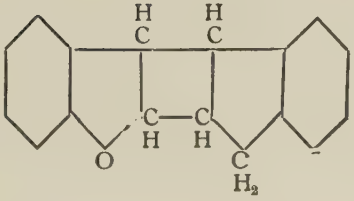


Dicumaron



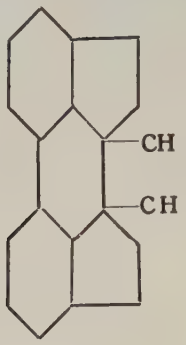
Diinden

und:

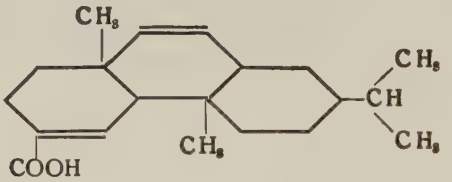


Cumaron-Inden

Es könnte aber auch durch Ringschluß ein Phenanthrenring entstehen, (Tschirch),



und dadurch wären alsdann Beziehungen zu den natürlichen Harzen gegeben. Denn z. B. im amerikanischen Kolophonium findet sich in der Abietinsäure



der Phenanthrenkern als Skelett.

Unter Zugrundelegung der besprochenen Gesichtspunkte kann man heute die Herstellung der Kunstharze auf zwei große Reaktionsgruppen zurückführen, nämlich:

I. Verharzende Polymerisationen,

II. Verharzende Kondensationen.

Unter „Polymerisationen" versteht man solche, meist reversible Vorgänge, in deren Verlauf eine mehr oder weniger große Zahl gleichartiger Moleküle eine Zusammenlagerung zu größeren Komplexen erfahren. Im Gegensatz zu den „Kondensationen" kommt es also bei den Polymerisationsprozessen nicht zu einer Abspaltung von Wasser, Alkoholen usw. (Scheiber und Sändig).

Unter „Kondensationen" oder „Kondensationsprozessen" versteht man in der Chemie solche Reaktionen, bei denen neue Bindungen erst nach Austritt einfacher Molekülbestandteile zustande kommen, z. B. OH-Gruppen. Da diese Atome oder Gruppen für sich nicht existenzfähig sind, sondern sofort zu (meist einfachen) Stoffen zusammentreten, z. B. H_2O, so sind also die auf diese Weise gebildeten Nebenprodukte Begleiter aller eigentlichen Kondensationsprodukte.

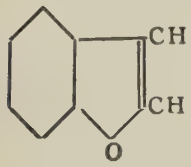
Die Zahl der für die Kunstharzbereitung verfügbaren Methoden ist eine überaus große. Für die Praxis kommen aber vorläufig doch nur einige wenige prinzipielle Verfahren in Betracht. Von der ungeheuren Arbeit, die auf dem Gebiete der Kunstharzherstellung geleistet worden ist, kann man sich ein ungefähres Bild machen, wenn man die diesbezügliche Patentliteratur betrachtet. Hier soll man allerdings nicht vergessen, daß diese nicht mit dem gleichen Maßstab gewertet werden darf, wie man ihn an wissenschaftliche Publikationen anzulegen gewohnt ist. Auch der Umstand, daß das Ergebnis von Laboratoriumsversuchen häufig noch recht weit von praktischen Betriebsergebnissen entfernt ist, fällt wohl nirgends so ins Auge wie bei der Fabrikation von künstlichen Harzen.

Von praktischer Bedeutung sind bis heute vier große Gruppen von Kunstharzen, denen über 90 % aller zur Zeit hergestellten Kunstharzprodukte angehören. Dieses sind:

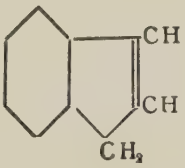
I. Die Kumaronharze,
II. Die Aldehydharze,
III. Die Phenolaldehydharze, wozu noch
IV. Die Gruppe der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate käme.

Diese vier Typen haben alle gemeinsam, daß ihre Herstellung unter Verwendung verhältnismäßig billiger und in beliebiger Menge verfügbarer Rohstoffe erfolgen kann.

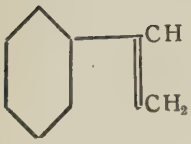
Bei der Erzeugung der Kumaronharze haben wir das technisch größte Beispiel einer verharzenden Polymerisation. In der Solventnaphta haben wir ein Gemisch polymerisierbarer Stoffe vor uns. Nach den Untersuchungen von Kraemer und Spilker handelt es sich hier hauptsächlich um:



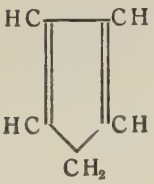
Cumaron



Inden



Styrol



Cyklopentadien

Die Herstellungsverfahren haben die Beobachtung zur Grundlage, daß Cumaron und Inden durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure zu harzartigen Körpern polymerisiert werden.

Die Herstellung von Aldehydharzen aus dem Acetaldehyd ist schon seit langem bekannt und auch schon vielfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Dadurch, daß es der chemischen Industrie gelungen ist, eine auf das Acetylen gegründete Herstellungsmethode des Acetaldehydes auszuarbeiten, und damit eine große Verbilligung des Acetaldehydes zu erreichen, haben sich auch hier aussichtsreiche Methoden der Verharzungsreaktionen finden lassen, so daß eine Verwendung der Aldehydharze auch in bezug auf die Produktionskosten keine wesentlichen Schranken mehr gezogen sind.

Die Phenolaldehydharze sind Kondensationsprodukte harzartiger Beschaffenheit. Sie wurden vor etwa 25 Jahren in die Technik eingeführt und konnten sich ein überaus großes Absatzgebiet erringen, welches sich auch heute noch ständig erweitert. Ihre Herstellung beruht auf der Umsetzung zwischen Phenolen und Aldehyden, wobei wohl der Formaldehyd die erste Stelle einnimmt. Aber auch andere Aldehyde, wie Furfurol, Acrolein etc. haben Anwendung gefunden. In den Patentschriften, die zum großen Teile die einzigen Unterlagen bilden für die Entwicklung dieses Kunstharzgebietes, werden häufig „Aldehyde" allgemein als Komponenten für die Kondensation mit Phenol bezeichnet, wobei aus allem hervorgeht, daß in erster Linie Formaldehyd gemeint ist. Tatsächlich stellen denn auch die Formaldehyd-Phenol-Kondensationsprodukte die weitaus wichtigste Klasse dieser Harzgattung dar. Bei den Phenol-Formaldehydharzen wiederum haben sich drei Hauptgruppen von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten herausgebildet:

I. Schellackersatzprodukte (Novolake),
II. Härtbare bzw. Umwandelbare Harze (Resole),
III. Kopalersatzprodukte, woran sich
IV. Verschiedene Derivate anschließen lassen.

Technische Verwendung fanden die Phenolaldehydkondensate zunächst als Schellackersatzprodukte, als Ersatz für den Naturschellack, wozu der hohe Preis des letzteren ja auch wohl einen besonderen Anreiz bot. Die hierfür in Frage kommenden Phenolharze zeigten denn auch eine außerordentlich große Uebereinstimmung der in Betracht kommenden Eigenschaften, so insbesondere hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse. (Löslichkeit in Alkohol, Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen und fetten Oelen). Da die von der Lackindustrie benötigten Mengen ganz erhebliche waren, so war man in der Industrie der künstlichen Harze bemüht, diesen Erzeugnissen auch in anderer Hinsicht die erforderlichen Eigenschaften zu verleihen, was denn auch gelang, besonders in bezug auf Geruchfreiheit und Lichtbeständigkeit. In erster Linie waren es hier die Albert-Werke in Biebrich, die auf diesem Gebiete beträchtliche Erfolge aufweisen konnten. Gewisse Schwierigkeiten stellten sich aber der Nachahmung des Naturschellacks hinsichtlich anderer Eigen-

schaften entgegen, da dieser, infolge seiner Peptisierbarkeit, in der Tintenindustrie sowie zur Herstellung von Tuschen und Appreturen viel Verwendung findet. Die Phenolharze zeigen wohl Löslichkeit in starken Alkalien, nicht aber in Carbonaten, Borax und Ammoniak. Der Kunstharzindustrie ist es aber auch hier gelungen, die entgegenstehenden Schwierigkeiten zu überwinden.

Die härtbaren Harze, Resole, sind seit etwa 1907 eingeführt. Sie besitzen große Wichtigkeit für die Elektrotechnik, wo sie die Verwendung des Natur-Schellacks gänzlich ausgeschaltet haben. Auch die „Kunstmassen" verarbeitenden Industrien bedienen sich ihrer.

Die „Härtbarkeit", ihre charakteristische Eigenschaft, der die härtbaren Harze auch ihren Namen verdanken, besteht darin, daß sie beim Erhitzen eine Umwandlung erfahren, die neutrale, geruchfreie, unschmelzbare und unlösliche Harzkörper ergeben. Man kann diesen Vorgang vielleicht mit der Reifung der Kopale vergleichen.

Die weitaus größte und wichtigste Gruppe der Phenolaldehyd-Harze ist die der Kopalersatzprodukte bzw. die in fetten Oelen und Kohlenwasserstoffen löslichen Phenol-Formaldehydharze. Wenn die Phenol-Formaldehydharze aus der Gruppe der Novolake und der Resole zwar Spritlöslichkeit zeigen, so sind sie doch meistens in fetten Oelen sowie in Kohlenwasserstoffen unlöslich. Der Industrie der künstlichen Harze ist es aber nun gelungen, in den Kopalersatzprodukten Kunstharze zu schaffen, die in weitgehendem Maße Benzol- und Oellöslichkeit besitzen. Dieses ist dadurch erreicht worden, daß man den Phenolformaldehydharzen Zusätze gegeben hat, die ihnen diese, für die Lackindustrie so wertvolle Eigenschaft verliehen haben. Man hat zu diesem Zwecke Zusätze von natürlichen Harzen (Kolophonium) und deren Estern, von künstlichen Harzen (Kumaronharzen) und schließlich von fetten Oelen oder Oelsäuren gemacht. Man ist der Ansicht, daß derartige Zusätze den Zweck haben, als Lösungsüberträger zu wirken; teilweise dürften aber auch Kondensationen noch unbekannter Art (Esterbildung?) erfolgen[18]) und auf diese Weise chemische Bindungen eintreten.

Die nach diesen Verfahren gewonnenen Harze führen den Namen „Albertole". Die Albertol-Kopale spielen schon heute in der Lackindustrie eine große Rolle. Sie stellen Harze dar, die geruchlos, klar, stückig und nicht klebend sind. Sie können als ein vollwertiger Ersatz der Kongo- und Kaurikopale gelten, die sie bezüglich der technischen Verwendungsmöglichkeiten in vielen Punkten übertreffen.

Die technische Bedeutung der natürlichen Harze gründet sich in erster Linie auf der Eignung der Lösungen in organischen Lösungsmitteln zu Lacken. Der Industrie der künstlichen Harze ist es gelungen, ihren Erzeugnissen eine Beschaffenheit zu geben, die sie

[18]) Vgl. D.R.P. 440 003.

in vielen Fällen als gleichwertig, in manchen sogar als überlegen erscheinen lassen. Die Gesamterzeugung an Kunstharzen dürfte etwa 30 000 t jährlich betragen. Dem gegenüber steht die allerdings ganz gewaltige Produktion von natürlichen Harzen. Diese ist allein für Kolophonium auf ca. 400 000 t jährlich zu beziffern. An Kopalen und andern Harzen, mit Ausnahme von Schellack, werden jährlich 30 000 t gewonnen, ebensoviel Naturschellack. Man sieht daraus, daß die Kunstharzerzeugung im Vergleich zu diesen Zahlen noch als sehr gering zu bezeichnen ist. Die Gründe hierfür sind aber nicht etwa in der mangelhaften oder minderwertigeren Beschaffenheit der Kunstharze zu suchen, sondern vielmehr in der augenblicklich noch bestehenden Unmöglichkeit, gegenüber den niedrigen Preisen für Naturharze aufkommen zu können.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchungen über die „Gruppe der Albertole" ist, die Glieder dieser Kunstharzgruppe zu charakterisieren und vergleichende Untersuchungen anzustellen, ob Beziehungen dieser Kunstharze zu den natürlichen Harzen, insbesondere zum Kolophonium, bestehen.

Experimenteller Teil

1. Das Untersuchungsmaterial.

Die den Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen bildenden Kunstharze „Albertole" wurden mir von den Chemischen Fabriken Dr. Kurt Albert in Wiesbaden-Biebrich in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Die Untersuchungen, soweit sie die allgemeine Charakterisierung zum Ziele hatten, wurden an 10 verschiedenen Harztypen der „Albertol-Gruppe" vorgenommen. Während mit der Type Albertol L 111 spezielle Untersuchungen vorgenommen wurden, insbesondere wurden mit diesem Harze die Versuche der katalytischen Hydrierung ausgeführt.

Von den 10 Harzen, mit denen sich die Untersuchung beschäftigt, sind 2 vom Typ der reinen Phenol-Formaldehydharze, die 8 andern Proben sind öllösliche Kunstharze vom Charakter der Kopale, hergestellt durch Kondensation von Phenolformaldehydharzen mit hochmolekularen Säuren, Abietinsäure, Pimarsäure (amerikanisches bzw. französisches Kolophonium). Alle diese Harze sind sehr schön klar, stückig, vollkommen geruchlos und nicht klebrig. Soweit die Kunstkopale in Frage kommen, sind sie in bezug auf das Aussehen den Naturerzeugnissen bei weitem überlegen. Nach den Angaben der Lack-Literatur sollen sie es auch hinsichtlich der praktischen Anwendungsmöglichkeiten sein.

II. Der Gang der Untersuchung.

Der Untersuchung wurde folgendes Untersuchungsschema zugrunde gelegt:

I. Charakterisierung der Glieder der Albertol-Gruppe:
- a) Aschenbestimmung.
- b) Kennzahlen.
- c) Löslichkeit.
- d) Verhalten zur Quarzlampe.
- e) Verhalten gegenüber dem Luftsauerstoff.
- f) Verhalten gegenüber den Reagentien:
  1. Alkalien,
  2. Säuren (Löslichkeit und Farbänderung),
  3. die Cholestol-Reagentien,
  4. Kupferacetatreaktion,
  5. Phloroglucin-Salzsäure.

II. a) Verhalten bei der katalytischen Hydrierung. Charakterisierung der erhaltenen Destillate.
b) Fraktionierte Zerlegung des Harzes.
c) Verhalten bei der Destillation mit Schwefel und Charakterisierung des Destillationsproduktes.
III. Schlußbetrachtung.

Aschenbestimmungen.

Die Ausführung der Aschenbestimmungen erfolgte mit je 5 g der Harze im Porzellantiegel nach den Regeln der quantitativen chemischen Analyse.

Die Prüfungsergebnisse sind aus der nachstehenden tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich:

Albertol Type	% Asche
K 6 S	0,18
35 K	0,14
82 G	0,16
111 L	0,11
112 M	0,09
116 Q	0,17
117 R	0,17
118 S	0,13
209 L	0,18
61 L	0,09

Die Harze sind praktisch aschenfrei. Die Asche besteht hauptsächlich aus $Fe_2 O_3$, herrührend wahrscheinlich aus dem Kesselmaterial und aus den Rohstoffen.

Kennzahlen.

Die Bestimmung der verschiedenen Konstanten der Harze wurde wie folgt ausgeführt:

1. Die Bestimmung des Schmelzpunktes und des Sinterpunktes.

   Beide Bestimmungen wurden in bekannter Weise im Schmelzpunktröhrchen und im Schwefelsäurebad vorgenommen.

   Als Sinterpunkt wurde der Augenblick angenommen, wo das Harz in Aussehen und Farbe sich an der Oberfläche zu verändern und im Röhrchen zu sintern begann.

   Als Schmelzpunkt wurde die Temperatur bezeichnet, bei der das gepulverte Harz im Röhrchen zu einem Tropfen zusammenläuft.

2. Zur Bestimmung der Kennzahlen wurden folgende Methoden zur Anwendung gebracht:

   Die Säurezahl wurde sowohl direkt, wie auch nach der in der Albertschrift Nr. 15 angegebenen „Albert"-Methode ausgeführt.

Beide Methoden seien hier beschrieben:

a) direkte Methode. 1 g Harz wurde in 20 ccm eines neutralisierten Gemisches aus 2 Teilen Benzol und 1 Teil Spiritus gelöst und die Säurezahl alsdann durch direkte Titration mit $n/_2$ alkoholischer Kalilauge bestimmt.

b) Die „Albert"-Methode wurde ausgeführt wie folgt[19]): 10 g Harz werden in 100 ccm eines neutralisierten Gemisches aus 2 Teilen Benzol und 1 Teil Spiritus gelöst. Dann werden 50 ccm einer heißgesättigten, erkalteten und neutralisierten Kochsalzlösung zugegeben, sowie 15—20 g feinstgepulvertes Kochsalz, zum Schluß noch 20 Tropfen einer 1 %-igen Phenolphtaleinlösung. Man titriert mit wässeriger n-Natronlauge unter oftmaligem, starkem Schütteln bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung in der Kochsalzlösung. Nachdem man dann nochmals soviel ccm neutralisierten Spiritus zugegeben hat, wie man bisher ccm Lauge zum Titrieren verbrauchte, gibt man mehr n-Natronlauge zu, bis eine intensive karminrote Farbe auftritt und titriert dann mit n-Schwefelsäure zurück, bis die intensive Färbung in schwaches Rosa umschlägt. Dieser Umschlag ist ziemlich scharf und auch bei wiederholtem Zurücktitrieren immer gleichmäßig.

Die Berechnung ist dann wie folgt:

$$S\ Z = \frac{\text{ccm n/ Na O H} \times 56}{10}$$

Steht nur wenig Untersuchungsmaterial zur Verfügung, so kann man auch mit 5 g Harz und $n/_2$ Na OH arbeiten.

Im Verlauf der Untersuchungen habe ich festgestellt, daß man sogar bei einer Einwage von nur 1 g und Anwendung von $n/_{10}$ Na O H recht gute Ergebnisse bekommt. Die Ersparnis an Lösungsmitteln ist dabei eine große.

Die „Albert"-Methode hat den Vorteil, daß sie auch bei ganz dunklen Harzen anwendbar ist und man den Farbenumschlag scharf beobachten kann. Bei der direkten Methode ist der Umschlag in diesem Falle häufig nicht scharf zu sehen und es entstehen durch Uebertitrieren alsdann Differenzen.

Die Verseifungszahl wurde sowohl auf kaltem Wege (V.Z. $\frac{k}{24\ \text{Std}}$) wie auch heiß (V.Z $\frac{h}{1\ \text{Std}}$) bestimmt.

Die Verseifungszahl auf heißem Wege bestimmte ich auf die Weise, daß 1 g Harz in 20 ccm neutralisiertem Spiritus gelöst wurden und dann 25 ccm $n/_2$ alkoholische K O H zugegeben und während einer Stunde am Rückflußkühler erhitzt wurden. Der Ueberschuß an Lauge wurde alsdann sofort mit $n/_2$ Salzsäure zurücktitriert.

[19]) Albertschrift No. 15.

Auf kaltem Wege wurde die V.Z. wie folgt bestimmt: 1 g Harz wurde in einer Glasstöpselflasche von ca. 500 ccm Inhalt in 20 ccm neutralisiertem Spiritus gelöst, dann 25 ccm n/2 alkoholische K O H zugegeben und schließlich noch 30 ccm Petrolaether, dann 24 Stunden stehen gelassen. Nach Zugabe von 20 Tropfen 1 %-iger Phenolphthaleinlösung wurde alsdann mit n/2 Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind aus der beigegebenen tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich. Aus diesen Resultaten ist zu entnehmen, daß die beiden reinen Phenolformaldehydharze ohne Zusatz von Naturharzen K 6 S und 35 K keine Verseifungszahlen ergeben, während die anderen Typen Verseifungszahlen aufweisen.

Die teilweise recht großen Esterzahlen lassen darauf schließen, daß bei der Kondensation der Phenolformaldehydharze mit Kolophonium (oder Abietin- und Pimarsäure) Esterbildungen erfolgt sind.

Harz-Typen	Sinter-punkt	Schmelz-punkt	S. Z. direkt	S. Z. „Albert"	V. Z. $\frac{h}{1 \text{ Std.}}$	V. Z. $\frac{k}{24 \text{ Std.}}$
K 6 S	105° C.	114,5°C.	17,5	16,7	18,5	17,90
35 K	86 „	95 „	18,9	17,6	19,2	18,50
82 G	80 „	91 „	11,2	8,4	56,10	55,30
111 L	95 „	105 „	19,6	16,2	58,96	58,20
112 M	96 „	104 „	134,4	127,2	224,00	222,40
116 Q	95,5 „	105 „	18,2	14,1	63,18	62,90
117 R	110 „	119 „	16,8	15,1	64,40	63,80
118 S	120,5 „	130 „	19,6	16,8	66,20	65,40
209 L	120,5 „	129,5 „	19,6	17,3	58,96	58,70
61 L	93 „	104 „	140,0	128,2	173,60	175,20

Löslichkeit.

Die Löslichkeitsversuche wurden von mir in der Weise ausgeführt, daß ich 1 g des Kunstharzes zuerst mit der gleichen Menge des Lösungsmittels behandelte. Trat bei diesem Mengenverhältnis keine Lösung ein, so wurde die Menge des Lösungsmittels progressiv gesteigert, und zwar jeweils immer um 1 g, bis zum Verhältnis 1 : 10. Auch bei denjenigen Harzen, die schon mit einer kleinen Menge des betreffenden Lösungsmittels eine klare Lösung ergaben, wurden weitere Mengen desselben zugefügt und das Verhalten beobachtet.

Die Versuche wurden zuerst kalt, dann aber auch, wenn in der Kälte keine Lösung zu erreichen war, warm ausgeführt.

Als Lösungsmittel wurden zu den Versuchen folgende in Anwendung gezogen:

Aceton, Aether, Essigaether, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Aethylalkohol, Methylalkohol, Petrolaether, Petroleum, Terpentinöl, Mandelöl.

Als Versuchsergebnis ist zu verzeichnen, daß die verschiedenen Harze im großen ganzen in den angewandten Lösungsmitteln alle eine klare Lösung ergaben, sofern sie in den betreffenden Lösungsmitteln nicht überhaupt unlöslich waren.

Die den Untersuchungsgegenstand bildenden Harze konnten dabei in zwei Gruppen geteilt werden:

1. in solche, die eine vorzügliche Spritlöslichkeit besaßen, in Terpentinöl, Petroleum, Petrolaether und Mandelöl vollständig unlöslich waren.
2. in solche, die eine vorzügliche Oellöslichkeit aufwiesen, dagegen schlechte Spritlöslichkeit.

Zu der ersten Gruppe gehören die reinen Phenolformaldehydkondensate K 6 S und 35 K, die übrigen Harze, welche Kondensate von Phenolformaldehydharzen mit Naturharzen sind, gehören der zweiten Gruppe an.

Bei einigen Harzen dieser zweiten Gruppe machte ich die Beobachtung, daß sie im Verhältnis 1 : 1 in den betreffenden Lösungsmitteln sogleich eine vollkommene klare Lösung gaben. Es trat aber Trübung, bzw. eine Ausfällung von Harz ein, sobald neue Mengen des betreffenden Lösungsmittels hinzugefügt wurden. Offenbar wurden in diesen Fällen die Gleichgewichtsverhältnisse der Stoffgemische hinsichtlich der gegenseitigen Löslichkeit so gestört, daß ein Teil des Stoffgemisches ausgefällt wurde. Bei den Versuchen auf Oellöslichkeit konnte die Feststellung gemacht werden, daß ein Teil der Versuchsharze — es handelt sich um die Kunst-Kopale — schon in der Kälte in fettem Oel vollkommen löslich waren.

Bei den Harzen, die erst durch Erwärmen in Oel löslich waren, trat nach dem Erkalten keine Ausscheidung von Harz ein.

Die Versuchsergebnisse sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

In dieser Aufstellung sind folgende Bezeichnungen angewandt:

l = löslich in jedem Verhältnis.
l a = löslich im Verhältnis 1 : 1, bei größeren Mengen Lösungsmittel erfolgt Harzausscheidung bzw. Trübung.
l b = bei Anwendung von Wärme in dem betreffenden Lösungsmittel löslich, beim Erkalten erfolgt keine Wiederausscheidung.
t. l. = teilweise löslich, wird also von dem betr. Lösungsmittel bemerkenswert angegriffen.
f. n. = fast unlöslich, d. h. es gehen nur Spuren in Lösung.
n = unlöslich.

Löslichkeitstabelle

Harz-Type	Lösungsmittel												
	Aceton	Aether	Essig-aether	Benzol	Toluol	Xylol	Chloro-form	Aethyl-alkohol	Methyl-alkohol	Petrol-aether	Petro-leum	Terpen-tinöl	Mandel-öl
K 6 S	l	l	l	n	n	n	n	l	l	n	n	n	n
35 K	l	l	l	t. l.	t l.	t. l.	l	l	l	n	n	n	n
82 G	l (a)	l	l	l	l	l	l	n	n	l	l	l	l (b)
111 L	l (a)	l	l	l	l	l	l	n	n	l (a)	l (a)	l	l
112 M	l	l	l	l	l	l	l	l (a)	l (a)	l (a)	l (a)	l	l
116 Q	l (a)	l	l	l	l	l	l	n	n	l (a)	l (a)	l	l (b)
117 R	l (a)	l (a)	l	l	l	l	l	n	n	l (a)	l (a)	l (b)	l (b)
118 S	l (a)	l (a)	l	l	l	l	l	n	n	l (a)	l (a)	l (b)	l (b)
209 L	l (a)	l (a)	l	l	l	l	l	n	n	l (a)	l (a)	l (b)	l (b)
61 L	l	l	l	l	l	l	l	l (a)	l (a)	l (a)	l (a)	l	l (b)

Verhalten zur Analysen-Quarzlampe.

Die Versuche, welche die Prüfung des Verhaltens im ultravioletten Lichte der Quarzlampe zum Ziele hatten, wurden in dreifacher Form zur Ausführung gebracht. Es wurden die Harze selbst in Stückform, dann als Pulver und schließlich in Lösung geprüft. Die Lösungen wurden im Verhältnis 1 : 20 hergestellt. Als Lösungsmittel für die Phenolformaldehydharze K 6 S und 35 K wurde Aceton angewendet, die übrigen Harze wurden in Chloroform gelöst. Vor Ausführung der Versuche wurden die Lösungsmittel und verwendeten Gläser auf ihre Indifferenz gegen das Licht der Quarzlampe geprüft.

Als Ergebnis der Versuche ist zu verzeichnen, daß die beiden reinen Phenolformaldehydharze keine oder nur ganz schwache Luminiscenzerscheinungen zeigten, während die übrigen Glieder der Versuchsgruppe sehr stark leuchteten. Aus der Stärke des Leuchtens lassen sich sehr wohl Schlüsse ziehen auf den Gehalt der betreffenden Albertole an Naturharz, wenn man zum Vergleich Kolophoniumlösungen von bekanntem Gehalte heranzieht.

Die Resultate sind aus der beigegebenen Zusammenstellung ersichtlich.

Luminescenz-Versuche.

Harz-Type	Luminescenz		
	Substanz-Stücke	Substanz-Pulver	Lösung 1 : 20
1. K 6 S	schwach violett	schwach violett	schwach bläulich violett
2. 35 K	keine Fluorescenz	keine Fluorescenz	schwach bläulich-milchig
3. 82 G	stark blau	stark blau-weiß	stark blau-weiß
4. 111 L	sehr stark blau-weiß	sehr stark blau-weiß	sehr stark leuchtend blau-weiß
5. 112 M	stark blau	stark blau-weiß	stark blau-weiß
6. 116 Q	stark blau-violett	stark blau-violett	stark blau-milchig trübe
7. 117 R	stark blau-violett	stark blau-violett	stark blau-milchig getrübt

Fortsetzung

Harz-Type	Luminescenz		
	Substanz-Stücke	Substanz-Pulver	Lösung 1 : 20
8. 118 S	stark blau-violett	stark blau-violett	stark blau-milchig trübe
9. 209 L	stark blau	stark blau-weiß	stark leuchtend-blau
10. 61 L	stark dunkelblau	stark blau-weiß	stark blau-milchig getrübt
Amerikan. Kolophon.	blau	blau-weiß	leuchtend blau-milchig getrübt
Französisch. Kolophon.	blau	blau-weiß	leuchtend blau-milchig getrübt (schwächer wie das amerikan. Koloph.)

Verhalten gegenüber Reagentien.

Säuren und Laugen.

Zu den Versuchen wurden schöne klare Harzstücke ausgewählt, um den Angriff der Reagentien sowie Farbenveränderungen usw. beobachten zu können. Als Säure wurde Schwefelsäure in 5 %-iger Lösung verwendet. Die Stärke der zum Versuche verwendeten Kalilauge betrug 1 % und 5 % K O H.

Die verdünnte Schwefelsäure zeigte auch nach mehrwöchiger Versuchsdauer keinerlei Einwirkung auf die Harze. Es wurde nichts gelöst, die Harzstücke zeigten auch am Schlusse der Versuche genau das gleiche klare Aussehen wie zu Beginn derselben.

Das Verhalten in verdünnter Kalilauge (1 % und 5 %) war folgendes:

Die beiden Harze K 6 S und 35 K (reine Phenolformaldehydharze) wurden sogleich von der Lauge stark angegriffen. Nach 12 Stunden schon waren sie in den Versuchslaugen vollkommen klar gelöst.

Die Albert-Kopale 111 L, 209 L, 116 Q, 117 R, 118 S, 82 G zeigten auch nach 14-tägiger Einwirkung nicht die geringste wahrnehmbare Aenderung ihres Aussehens. Nach Abgießen der über den Harzstücken gestandenen Lauge und Ansäuren derselben mit Schwefelsäure ergab sich keine Trübung. Es war also von der Lauge nicht das Geringste aufgenommen worden.

Die beiden Harze 61 L und 112 M hingegen zeigten ein ähnliches Verhalten wie das zum Vergleich herangezogene amerikanische Kolo-

phonium. Hier war nach 24-stündiger Einwirkung vollkommene Lösung im Verhältnis 1 : 20 (1 Teil Harz, 19 Teile Kalilauge) eingetreten. Die Flüssigkeit bildete beim Schüttteln einen starken, länger stehen bleibenden Schaum. Ein Hinweis auf die Bildung von Harzseifen.

Die Versuchsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Verhalten gegenüber Reagentien:

	Verhalten gegen:		
Harz-Type	Schwefelsäure 5 %	Kalilauge 1 %	Kalilauge 5 %
1. K 6 S	Keine Einwirkung	Klare Lösung	Klare Lösung
2. 35 K	Keine Einwirkung	Klare Lösung	Klare Lösung
3. 82 G	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung
4. 111 L	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung
5. 116 Q	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung
6. 112 M	Keine Einwirkung	Klare Lösung, beim Schütteln Schaumbildung	Klare Lösung, beim Schütteln Schaumbildung
7. 117 R	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung
8. 118 S	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung
9. 209 L	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung	Keine Einwirkung
10. 61 L	Keine Einwirkung	Lösung, beim Schütteln Schaumbildung	Lösung, beim Schütteln Schaumbildung

Verhalten gegenüber den Cholestolreagentien.

Es war von Interesse, zu prüfen, wie sich die Albertole nun gegenüber den verschiedenen Cholestolreagentien verhalten würden. Wenn auch bekannt war, daß ein Teil der Harze Zusätze von Kolophonium erhalten haben, so steht es noch nicht fest, welche Verbindungen die Harzsäuren durch eventuelle Veresterung mit dem Kunstharz eingegangen sind.

Zuerst sollen die in Anwendung gezogenen Reaktionen kurz besprochen werden:

I. Liebermann'sche Cholestolreaktion:
0,02—0,03 g Harz werden in 3 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und unter Kühlung 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt.

Man stellt die nacheinander eintretenden Farben fest (Beobachtungsdauer 24 Stunden).

II. Hirschsohn'sche Reaktion:
0,002 g Harz werden in einem Porzellanschälchen mit 2 Tropfen eines Gemisches aus 9 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teil konzentrierte Salzsäure versetzt.

Man bestimmt die nacheinander auftretenden Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden.

III. Salkowsky-Hesse'sche Cholesterinreaktion: 0,02 g Harz werden in 3 ccm Cloroform gelöst, dann mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt.

Man beobachtet, welche Färbung das Chloroform annimmt, wie sich die Schwefelsäure färbt und ob sie Fluorescenz zeigt oder nicht. Ferner welche Färbung ein Tropfen der Chloroformschicht beim Verdunsten im Porzellanschälchen auf dem Wasserbad gibt.

I. Liebermann'sche Cholestolreaktion:

K 6 S schwach violett — rötlich — gelb — orangerot.
35 K schwach violett — rötlich-braun — orange — hellorange.
111 L rot — stark violett — grünlich — gelbbraun, olivgrün — braun.
209 L rot — violett — grünlich — braunschwarz — grünlich — braun — olivgrün — braun.
117 R rot — violett — braun — grün — olivgrün — rehbraun.
116 Q rot — stark violett — grünlich — braun — olivgrün — braun.
118 S rot — violett — braungrün — olivgrün — rehbraun.
82 G rot — stark violett — braungrün — braun.
112 M rot — stark violett — braungrün — braun.
61 L rot — stark violett — braungrün — olivgrün — dunkelbraun.

Der Ausfall der Liebermann'schen Reaktion zieht eine deutliche Trennungslinie zwischen den beiden reinen Kunstharzen und den unter Zusatz von Naturharz hergestellten Kopalersatz-Harzen. Letztere geben im großen Ganzen die gleichen Reaktionen und Farbenänderungen, wie sie das amerikanische und französische Kolophonium ergeben.

II. Hirschsohn'sche Reaktion:

K 6 S Keine Färbung.
35 K Keine Färbung.
111 L Färbung: rot — violett — blau — schmutzig grün — braun.
209 L „ rot — violett — blau — schmutzig grün — braun.
116 Q „ rot — violett — schmutzig grün — braun.
117 R „ rot — violett — schmutzig violett — braun.
118 S „ rot — violett — schmutzig violett — braun.
82 G „ rot — violett — schmutzig grün — braun.
112 M „ rot — violett — blau — schmutzig grün — braun.
61 L „ rot — violett — schmutzig violett — grün — braun.

Amerikanisches Kolophonium:
Färbung: hellgrün — dunkelgrün — grünlich-rot — schmutzig grün — braun.

Französisches Kolophonium:
Färbung: dieselben Farben.
Abietinsäure: violett — rot — schmutzig violett — schmutzig grau-grün — braun.

Der Ausfall der Hirschsohn'schen Reaktion läßt den Schluß zu, daß nicht Kolophonium als solches, sondern Abietinsäure mit den Kunstharzen verschmolzen wurde. Die bei der Reaktion auftretenden

Färbungen sind ähnliche, wie man sie bei geschmolzener Abietinsäure erhält (Tschirch und Ohligschläger)[20]).

III. Salkowsky-Hesse'sche Cholesterinreaktion:

Harz-Type	Färbung der: Chloroform	Schwefelsäure	Fluorescenz der H_2SO_4	Tropfen
Amerikan. Kolophon.	gelb	rotbraun	schwach	keine
Französisch. Kolophon.	gelb	rotbraun	schwach	keine
K 6 S	—	—	—	—
35 K	—	—	—	—
111 L	gelb	braunrot	schwach	keine
209 L	gelb	braunrot	schwach	keine
116 Q	rötlich	weinrot	schwach	keine
117 R	rötlich	weinrot	schwach	keine
118 S	rötlich	weinrot	schwach	keine
82 G	gelb	rotbraun	schwach	keine
112 M	gelb	rotbraun	schwach	keine
61 L	gelb-rot	rotbraun	schwach	keine

Der Ausfall dieser Reaktion läßt die gleichen Schlüsse zu wie die vorhergehenden Reaktionen.

Die Kupferacetatreaktion.

Diese Methode beruht auf der Reaktion zwischen Harzsäure und Kupferacetat, wobei ein blaugrüner, in Petrolaether löslicher Körper entsteht.

Die Ausführung derselben geschah wie folgt: 1 g Harz wurde mit 10 ccm Petrolaether einige Minuten kräftig geschüttelt, dann der Petrolaether abfiltriert. Das Filtrat, welches den Petrolaether-löslichen Anteil enthält, wird nun mit der gleichen Menge 1 % wässeriger Kupferacetatlösung geschüttelt. Nach Klärung der beiden Schichten entsteht eventuell eine blaugrüne Petrolaetherschicht.

[20]) Dissertation Bern 1930.

Der Ausfall der Kupferacetatreaktion war folgender:

K 6 S, 35 K } Es entsteht keine gefärbte Petrolaetherschicht.

111 L, 209 L, 116 Q, 117 R, 118 S, 82 G, 112 M, 61 L } Geben eine blaugrün gefärbte Petrolaetherschicht.

Der Ausfall der Kupferacetatreaktion zeigt das Vorhandensein von Kolophoniumharzsäuren an, steht also in Uebereinstimmung zu den übrigen Reaktionen.

Die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion:

Die Reaktion wurde ausgeführt wie folgt: 0,02 g Harz wurden in wenigen Tropfen Aether gelöst (oder Alkohol bei aetherunlöslichem Harz), dann 1 ccm einer 1prozentigen alkoholischen Phloroglucinlösung zugegeben, sowie 10 ccm rauchende Salzsäure.

Die auftretende Färbung wurde beobachtet.

Der Ausfall der Reaktion war folgender:

K 6 S, 35 K } Färbung: rosa — weiß

amerikanisches Kolophonium — Färbung: gelb.

111 L, 209 L, 116 Q, 117 R, 118 S, 82 G, 112 M, 61 L } Färbung: gelblich, ähnlich dem amerikanischen Kolophonium.

Auch der Ausfall dieser Reaktion ist in der gleichen Weise zu deuten, wie die vorherigen Prüfungen.

Autoxydation.

Nach Tschirch[21]) unterscheidet man zwei Arten von Autoxydation, reversible und nicht reversible.

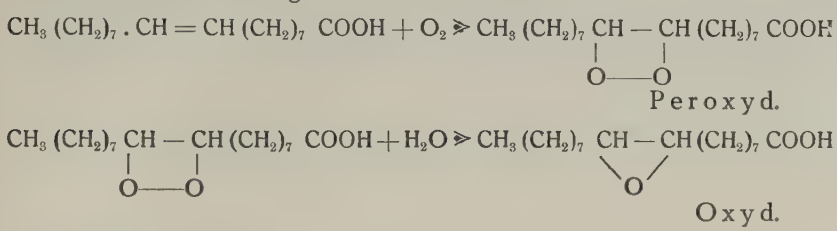
Ein Beispiel für die reversiblen Autoxydationen bietet das System Tannin $\rightleftharpoons$ Phlobaphen.

Für uns kommen die nicht reversiblen Autoxydationen in Betracht. Darüber sagt Tschirch[21]) folgendes:

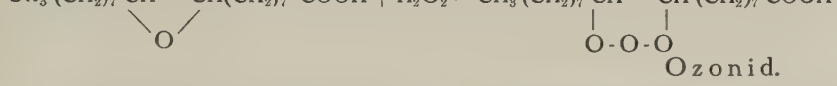
„Bedingung für das Eintreten nicht reversibler Autoxydationen ist der olefinische Charakter des Ausgangssystems: eine oder mehrere doppelte Bindungen als Angriffspunkte, ferner die Gegenwart von Luft, Licht und Wasserdampf (Feuchtigkeit). Der Zerfall findet am Ort der doppelten Bindung statt. Beispiel nicht reversibler Autoxydationen sind: das Ranzigwerden der Fette und Oele und die Autoxydation der Resinosäureharze. Ein Beispiel für den Aufbau neuer Verbindungen im Anschluß an Autoxydationsvorgänge, das Verharzen des Terpentinöles."

[21]) Schweizerische Apotheker-Zeitung 1924, Heft 50.

Den Vorgang beim Ranzigwerden der Fette, mit der doppelten Bindung in der Oelsäure, und zwar in der Mitte des Moleküles, denkt sich Tschirch wie folgt:



Daneben entsteht Ozon (O_3) und es bildet sich:



Das Ozonidmolekül bricht unter dem Einfluß von Wasser in der Mitte auseinander und es entstehen, wie überall beim Ranzigwerden der Fette, übelriechende Aldehyde und Ketone.

Weiter sagt Tschirch[21]):

Bei den Harzsäuren der Coniferen, die hydroaromatische Verbindungen mit wenigstens einer doppelten Bindung sind, die also auch olefinischen Charakter besitzen, ist bis jetzt die Bildung von Peroxyden bei der Autoxydation erwiesen, und die Tatsache, daß auch hier der Angriffspunkt der Ort der doppelten Bindung ist. (Die Jodzahl sinkt zunächst.) Ferner, daß auch hier der Prozeß in mehreren Phasen verläuft. Eine Aufspaltung ließ sich bisher nur beim Bernstein konstatieren, der aber 2—3 Millionen Jahre brauchte, um die Reaktion durchzuführen.

Bei den recenten Harzen scheint der Wasserdampf der Atmosphäre nicht auszureichen, um die Spaltung durchzuführen.

Eine besondere Form einer nicht reversiblen Autoxydation stellt das an der Luft verharzende Terpentinöl dar. Mir stand eine über 30 Jahre alte Probe französischen Oeles zur Verfügung, die ganz dickflüssig geworden war. Sie gibt beim Ausschütteln mit Wasser einen sauer reagierenden, bitter kratzend schmeckenden Körper ab, der Peroxydreaktion zeigt und beim Destillieren der wässerigen Lösung eine harzartige Substanz abscheidet. An Sodalösung und verdünnter Natronlauge werden beim Ausschütteln nur geringe Mengen abgegeben, deren Ammonsalze kolloidale, stark schäumende Lösungen bilden. In größter Menge entsteht im verharzten Terpentinöl ein Resengemisch, das sich durch Aether in zwei Körper zerlegen läßt. Das im verharzten Terpentinöl stets vorkommende H_2O_2 sowie das Ozon sind sekundär entstanden durch Einwirkung von Wasser auf das Peroxyd, das hierdurch unter gleichzeitiger Polymerisierung in das Resen, das ein Terpenoxyd zu sein scheint, übergeht. Auch Auf-

[21]) Schweizerische Apotheker-Zeitung 1924 Nr. 50.

spaltungen treten ein. Das von Papasogli beobachtete, von mir zunächst nicht bestätigte Auftreten von Kampfersäure, Ameisensäure und Essigsäure gehört hierher.

Trotz langen Lagerns war ein Teil des Terpentinölgemisches nicht verharzt und verharzte nicht nach dem Abtrennen an der Luft, was beim Pinen sehr rasch vor sich geht. Pinen und Nopinen verhalten sich verschieden gegenüber der Autoxydation.

Die Vorgänge, die sich bei der Autoxydation des französischen Terpentinöls, das ein Gemenge von Pinen und Nopinen ist, abspielen, sind also außerordentlich verwickelte.

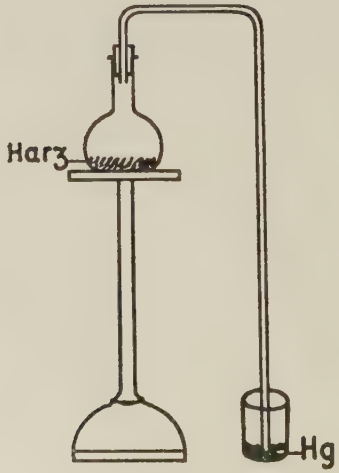
Die Harzsäuren der Coniferen gehen nicht durch Autoxydation aus den Terpenen hervor, wohl aber beide aus einer gemeinsamen Muttersubstanz.

Um die eventuelle Sauerstoffaufnahme der Harze feststellen zu können, wurden Steigrohrversuche in der nachfolgend beschriebenen Weise ausgeführt:

20 g des fein gepulverten Kunstharzes wurden in einen Rundkolben gebracht, dieser mit einem dünnen Glasrohr von 2 mm lichter Weite luftdicht verbunden. Das Glasrohr wurde, wie die Zeichnung zeigt, zweimal rechtwinklig gebogen. Der längere Schenkel taucht mit seinem Ende in ein Gefäß mit Quecksilber. Bevor das Glasrohr auf den Kolben luftdicht aufgesetzt wird, wurde das Harz im Kolben mit ca. 1 ccm Wasser angefeuchtet, dann der Rundkolben an dem Reduzierventil einer Sauerstoff-Flasche gefüllt und sofort der Stopfen mit Glasrohr aufgesetzt. Wird nun Sauerstoff von dem betreffenden Harz absorbiert, so steigt das Quecksilber in dem dünnen Rohr entsprechend. Die Größe des von dem Harze aufgenommenen Sauerstoffvolumens berechnet sich alsdann nach der Formel

$$V = r^2 \times \pi \times H,$$

wobei H die Steighöhe ist.



Es sollen nun die Steigrohrversuche, die mit den einzelnen Harzen angestellt wurden, der Reihe nach besprochen werden.

K 6 S.

Das Harz zeigte nach achttägiger Versuchsdauer keinerlei Sauerstoffaufnahme.

35 K.

Der Steigrohrversuch fiel bei achttägiger Dauer negativ aus.

111 L.

Dieses Harz zeigte einen positiven Ausfall des Steigrohrversuches. Die größte Steighöhe betrug 170 mm am 23. Versuchstage. Am 24. Tage fiel die Quecksilbersäule auf 165 mm und verweilte hier bis zum Ende des Versuches am 31. Tage. Die Steigkurve zeigt ziemlich gleichmäßiges Ansteigen bis zum 23. Tage. Zwei Haltepunkte von je 3 Tagen befinden sich in der Höhe von 100 mm bzw. 110 mm vom 9.—12. Tage und vom 14.—17. Tage (siehe das Kurvenblatt).

Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt

$$V = r^2 \times \pi \times H.$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 170.$$
$$V = 533{,}80 \text{ mm}^3.$$

209 L.

Auch bei diesem Harze fiel der Steigrohrversuch positiv aus. Die größte Steighöhe betrug 125 mm am 31. Versuchstage. Es erfolgte nunmehr ein ziemlich plötzliches Fallen der Quecksilbersäule bis zum 36. Versuchstage auf 30 mm Höhe, die bis zum Versuchsende auch beibehalten wurde. Haltepunkte sind vom 13.—14. Tage und vom 23.—24. Tage zu verzeichnen, ein kurzes Fallen und Wiederansteigen vom 21.—23. Tage.

Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt:

$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 125$$
$$V = 392{,}50 \text{ mm}^3.$$

116 Q.

Ausfall des Steigrohrversuchs positiv. Die größte Steighöhe betrug 50 mm am 6. Versuchstage, Abfallen der Quecksilberhöhe auf 30 mm am 7. Tage. Dieser Stand der Quecksilbersäule wurde beibehalten bis zum Ende des Versuches am 15. Tage.

Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt:

$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 50$$
$$V = 157{,}00 \text{ mm}^3.$$

117 R.

Der Steigrohrversuch fiel bei achttägiger Versuchsdauer negativ aus.

118 S.

Das Ergebnis des Steigrohrversuches war ein negatives.

82 G.

Der mit diesem Harze angesetzte Steigrohrversuch zeigte ein positives Resultat. Die größte Steighöhe betrug am 73. Versuchstage 385 mm. Auf dieser Höhe hielt sich die Quecksilbersäule bis zum Ende des Versuches am 80. Tage. Drei Haltepunkte zeigten sich in der Anstiegskurve, vom 23.—26. Tage, vom 37.—40. Tage und vom 45.—47. Tage.

Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt:

$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 385$$
$$V = 1208{,}9 \text{ mm}^3.$$

112 M.

Dieses Harz zeigt ebenfalls einen positiven Ausfall des Steigrohrversuches. Der höchste Stand der Quecksilbersäule betrug 90 mm am 22. Versuchstage. Die Steigkurve ist am 1. und 2. Tag ziemlich steil, dann gleichmäßig bis zum 18. Tage, ein Haltepunkt von 3 Tagen und nach nochmaligem kurzem Anstieg ein gleichmäßiges Fortlaufen auf der 90-mm-Linie.

Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt:

$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 90$$
$$V = 282{,}60 \text{ mm}^3.$$

61 L.

Der Steigrohrversuch bei diesem Harze verlief positiv. Die größte Steighöhe betrug 105 mm am 17. Versuchstage. Vom 17. bis 34. Tage fiel die Kurve gleichmäßig bis auf 20 mm, um bis zum Ende des Versuches am 40. Tage diesen Stand der Quecksilbersäule anzuzeigen.

Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt:

$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 105$$
$$V = 329{,}70 \text{ mm}^3.$$

Auch mit dem von den Albertol-Werken in ihrer Fabrikation verwendeten Kolophonium sowie mit der aus diesem isolierten Coniferenharzsäure wurden in gleicher Weise Steigrohrversuche ausgeführt.

Das Resultat war folgendes:

Kolophonium Dr. Albert-Wiesbaden:

Das Kolophonium zeigte eine kräftige Autoxydation. Die Quecksilbersäule stieg schon bis zum 11. Versuchstage auf die maximale Steighöhe von 590 mm. Am 39. Tage wurde der Versuch beendet; die Steighöhe betrug bei Versuchsende 530 mm.

Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt:

$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 590$$
$$V = 1852{,}6 \text{ mm}^3.$$

Coniferenharzsäure aus Kolophonium-Albert:

Die Coniferenharzsäure zeigte ähnliches Verhalten beim Steigrohrversuch wie das Kolophonium selbst.

Die maximale Steighöhe betrug 605 mm am 15. Versuchstage, und bei Beendigung des Versuches am 28. Tage war sie 560 mm.

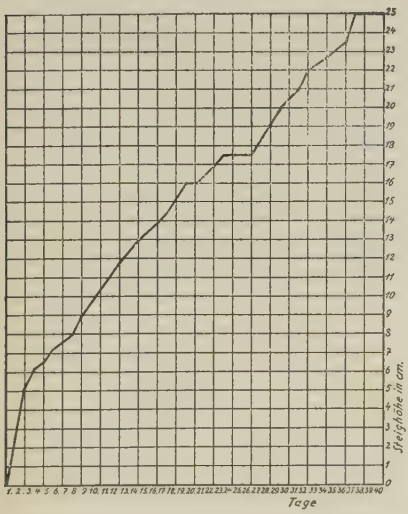
Die maximale Sauerstoffaufnahme beträgt also:

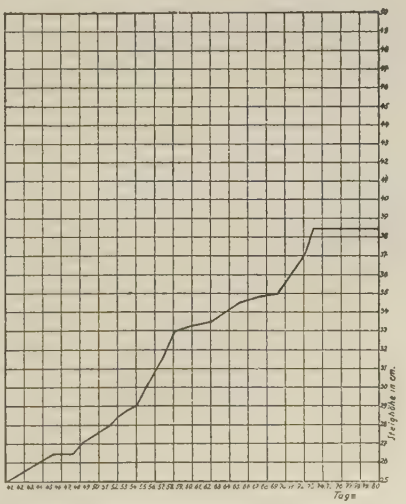
$$V = r^2 \times \pi \times H$$
$$V = 1 \times 3{,}14 \times 605$$
$$V = 1899{,}7 \text{ mm}^3.$$

Die Steigrohrversuche wurden immer doppelt ausgeführt; die aus den beigefügten Kurvenblättern ersichtliche Linie ist das Mittel aus diesen beiden Versuchen. Alle Versuche wurden auf eine Temperatur von 19° C und einen Barometerstand von 720 mm Quecksilbersäule umgerechnet. Die tabellarische Uebersicht stellt alle Versuchsharze zusammen:

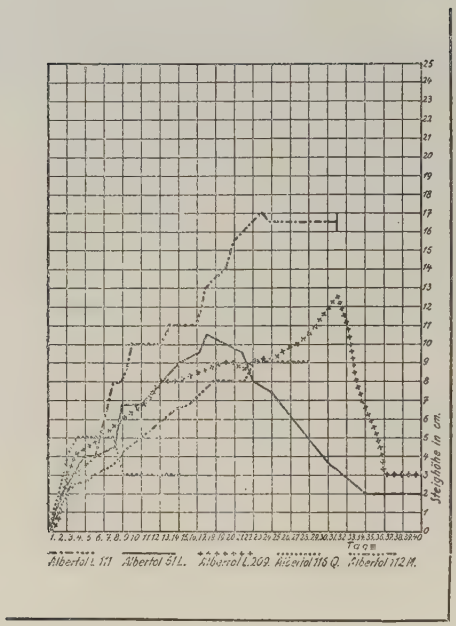
Steigrohrversuche.

Harz-Type	maximale Steighöhe	endgültige Steighöhe	maximale Sauerstoffaufnahme
K 6 S	—	—	—
35 K	—	—	—
111 L	170 mm	165 mm	588,8 mm³
209 L	125 mm	30 mm	392,5 mm³
116 Q	50 mm	30 mm	157,0 mm³
117 R	—	—	—
118 S	—	—	—
82 G	385 mm	385 mm	1208,9 mm³
112 M	90 mm	90 mm	282,6 mm³
61 L	105 mm	20 mm	329,7 mm³
Kolophonium von Dr. Albert	590 mm	530 mm	1852,6 mm³
Koniferenharzsäure aus obigem Koloph.	605 mm	560 mm	1899,7 mm³

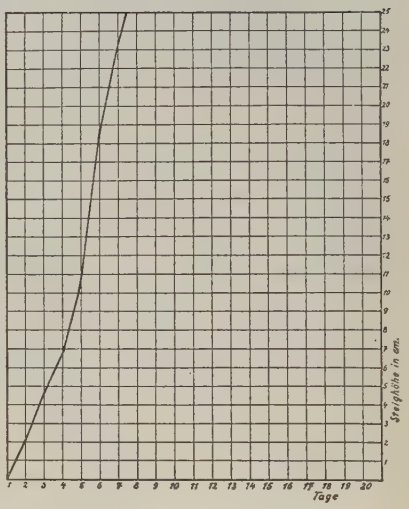




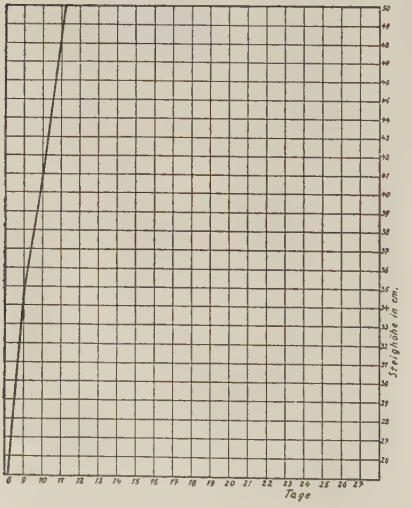
Albertol 82 G



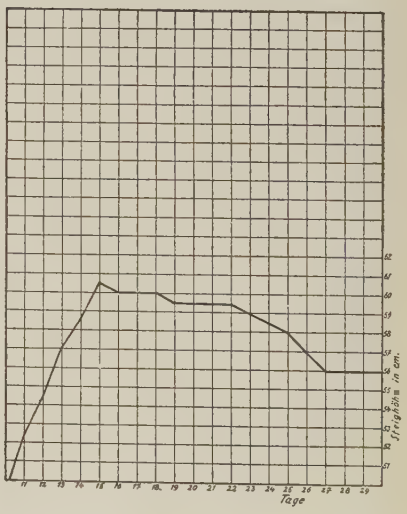
Koniferenharzsäure



1

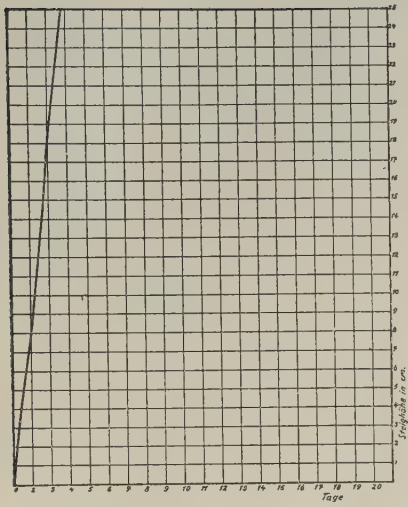


2

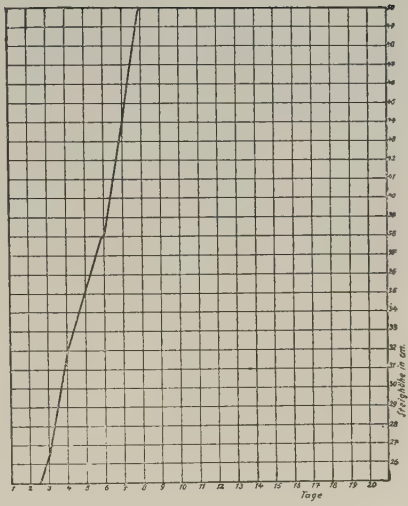


3

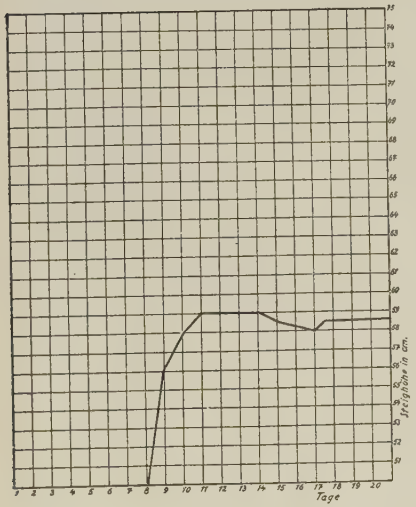
Kolophonium Dr. Albert



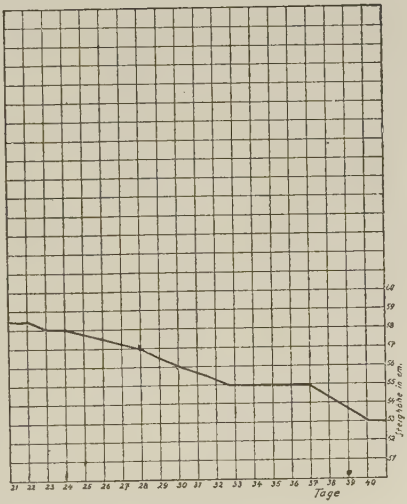
1



2



3



4

Die katalytische Hydrierung.

100 g Harz wurden mit 30 g Zinkstaub gemischt und in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase gebracht. Die Retorte war durch einen gebogenen Vorstoß mit dem Vorlagegefäß verbunden, daß zur Kühlung in ein Gefäß mit Wasser eingestellt wurde. Die Vorlage war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Bohrung der Vorstoß, durch die andere ein rechtwinkliges Glasrohr führte. Letzteres ragte ca. 1 cm in die Vorlage hinein. Der freie Schenkel dieses Rohres war mit einem Manometer verbunden, welches an die Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen wurde. Der Destillationsversuch wurde bei 40 mm Druck ausgeführt.

Nachdem das Vacuum hergestellt war, wurde mit der Destillation begonnen. Um etwaiges Schäumen zu verhindern, wurde nur mit kleiner Flamme erhitzt. Trotzdem begann das Reaktionsgemisch, nachdem die Mischung geschmolzen war, lebhaft zu schäumen. Die Reaktion war so heftig, daß, um ein Uebergehen in die Vorlage zu verhindern, die Flamme zeitweise entfernt werden mußte. Nachdem die heftige Reaktion beendet war, begann die Destillation. Diese wurde durch Steigern der Hitze soweit getrieben, bis in der Retorte nur noch eine trockene Masse von Pech und Zinkstaub zurückblieb. Es wurden von 100 g Harz ca. 72 g Destillat erhalten. Dieses war dunkelbraun, stark fluorescierend und hatte einen intensiv stechenden und phenol- bis teerartigen Geruch. Das Destillat war glatt in Aether löslich.

Ich überführte dasselbe nunmehr in einen Scheidetrichter und gab 100 ccm Aether zu.

Nacheinander schüttelte ich das in Aether gelöste Destillat mit 5 % Kalilauge und 5 % Schwefelsäure aus.

Mit Lauge mußte ich etwa 30 mal ausschütteln, da das Destillat immer noch Spuren von Phenolen an die Lauge abgab, was durch Eingießen der Schüttelflüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure festgestellt werden konnte. Der Aether wurde nun im Wasserbade abgetrieben, der Rückstand gewogen; er betrug 68 g. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit war dunkelbraun, stark fluorescierend und hatte einen eigenartigen aromatischen Geruch.

Dieser Rückstand von der Ausschüttelung mit Lauge wurde nun wieder in Aether gelöst und in den Scheidetrichter zurückgebracht. Er wurde jetzt mit 5 % Schwefelsäure ausgeschüttelt. Schon nach den ersten Ausschüttelungen konnte festgestellt werden, daß die Säure nichts aus dem Destillat aufnahm. Das Destillat wurde nun mit Wasser nachgewaschen, vom Wasser im Scheidetrichter abgetrennt und alsdann vom Aether durch Abtreiben aus dem Dampfbade befreit. Durch Zugabe von einigen Gramm Chlorcalcium wurde das Destillat alsdann von den letzten Wasserresten befreit.

Das so erhaltene Produkt wurde nun nochmals einer hydrierenden Destillation unterworfen, und zwar unter Zugabe von Zinkstaub als Katalysator im Wasserstoffstrom. Das jetzt erhaltene Destil-

lat war in der Färbung etwa kaffeebraun, stark grünlich-fluorescierend. Dieses Destillat nun wurde, wiederum unter Zugabe von Zinkstaub, der fraktionierten Destillation unterworfen. Die einzelnen Fraktionen wurden in Ampullen von dunklem Glase eingefüllt und durch Zuschmelzen vor der Einwirkung des Luftsauerstoffes geschützt.

Die Fraktionierung wurde bei normalem Druck ausgeführt, ohne Anwendung von Vacuum.

Es wurden zuerst 5 Fraktionen gewonnen:

1. Fraktion bis 150° C (ergab nur geringe Ausbeute)
2. „ 150—250° C
3. „ 250—310° C
4. „ 310—350° C
5. „ 350—360° C.

Fraktion 1 war gelblich gefärbt, nicht fluorescierend, stechend riechend;

Fraktion 2 Farbe gelb-braun, nicht fluorescierend, Geruch aromatisch, an Thymol erinnernd;

Fraktion 3 gleichfalls gelb-braun wie die vorige Fraktion, aber etwas dunkler gefärbt, auch nicht fluorescierend, Geruch wie Fraktion 2;

Fraktion 4 braun, stark grünlich-fluorescierend, dickflüssig, Geruch wie die vorigen, aber etwas teerartig;

Fraktion 5 dunkelbraun, weniger fluorescierend, Geruch teerartig und aromatisch, stark dickflüssig.

Die Fraktionen wurden nun in einem geschlossenen Kasten, um jede Einwirkung von Licht zu verhüten, in die Kälte gestellt, um zu beobachten, ob etwa kristallinische Ausscheidungen erfolgen würden. Nach mehrwöchiger Beobachtung konnten aber Kristallbildungen nicht festgestellt werden.

Um etwas mehr Material für die weitere Untersuchung der Destillate zu erhalten, wurden nochmals 100 g Harz genau der gleichen Behandlung unterworfen, wie vorstehend beschrieben.

Von den oben erhaltenen Fraktionen, deren Siedepunkte sich in ziemlich großen Grenzen bewegten, wurde nunmehr versucht, durch erneute Fraktionierung Destillate zu erhalten, deren Grenzen möglichst enge waren. Trotz aller bei den Destillationsversuchen aufgewendeten Vorsicht und Mühe gelang es nicht, Fraktionen zu erhalten, deren Siedepunkte in kleineren Grenzen als innerhalb 10° lagen. Es gelang auf jeden Fall nicht, konstant siedende Substanzen zu bekommen.

Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 210—230° C;
2. 230—250° C;
3. 250—270° C;
4. 270—290° C;
5. 290—310° C;
6. 310—320° C;
7. 330—340° C;
8. 340—350° C.

Diese Fraktionen wurden nun der Analyse unterworfen. Die Resultate sind aus der beigefügten Zusammenstellung zu entnehmen.

Analysenergebnisse der Fraktionierungen

Fraktion	Aussehen und Geruch	Elementaranalyse					
		Gramm Substanz	Gramm CO_2	Gramm H_2O	% C	% H	% O
210°—230° C	gelb, ziemlich dünnflüssig, aromatisch	0,1436 0,1441	0,4172 0,4183	0,1382 0,1326	79,24 79,40	10,77 10,33	9,99 10,27
230° – 250° C	gelb, etwas dickflüssiger aromatisch	0,1102 0,1178	0,3208 0,3439	0,1002 0,1074	79,40 79,62	10,18 10,20	10,42 10,21
250°—270° C	hellbraun, mittel dickflüssig, aromatisch	0,1374 0,1300	0,4254 0,4031	0,1220 0,1156	84,45 84,56	9,93 9,95	5,62 6,10
270° – 290° C	wie voriges Destillat	0,2612 0,1780	0,8192 0,5580	0,2330 0,1570	85,53 85,62	9,98 9,87	4,49 4,51
290° - 310° C	bräunlich, grün fluorescierend, aromatisch	0,1740 0,2610	0,5340 0,8013	0,1448 0,2169	83,70 83,74	9,31 9,29	6,99 6,97
310° – 320° C	bräunlich, grün fluorescierend, aromatisch	0,1560 0,1628	0,4884 0,5114	0,1400 0,1442	85,38 85,66	10,04 9,95	4,58 4,39
330° – 340° C	braun, grün fluorescierend aromatisch	0,1418 0,2127	0,4516 0,6777	0,1184 0,1773	86,67 86,90	9,34 9,32	3,99 3,78
340°—350° C	dunkelbraun, fluorescierend, aromatisch	0,1396 0,1938	0,4558 0,6314	0,1236 0,1718	89,04 88,89	9,97 9,90	0,99 1,21

Zur Charakterisierung auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalyse ist folgendes zu sagen:

Die Kohlenstoffgehalte schwanken zwischen etwa 79 % und 89 %, die Gehalte an Wasserstoff zwischen 9,30 % und 10,30 %. Die Sauerstoffwerte betragen zwischen 10 % und 1,0 %. Im allgemeinen nimmt der Sauerstoffgehalt mit dem Steigen des Siedepunktes ab. Es treten sauerstoffhaltige Körper auf, die gegen Hydrierung außerordentlich widerstandsfähig sind und ihren Sauerstoff hartnäckig festhalten. Natürlich sind alle zur Analyse gelangten Fraktionen nicht einheitliche Körper, sondern Gemische, da es praktisch unmöglich ist, sie durch Fraktionierung zu trennen.

Fraktionierte Zerlegung des Harzes.

Zur Untersuchung des Harzes wandte ich nunmehr auch dieselbe Methode an, die von Tschirch und seinen Schülern bei früheren Untersuchungen von Naturharzen erfolgreich zur Anwendung gelangte, die nun aber hier auch erstmalig auf die Untersuchung eines Kunstharzes in Anwendung gebracht wird.

Dies ist das systematische Ausschütteln einer aetherischen Harzlösung mit wässeriger Ammoniumcarbonatlösung, Sodalösung und Kalihydratlösung, solange, bis die Alkalilösungen aus der aetherischen Harzlösung nichts mehr aufnehmen.

Zu diesem Zwecke wurden 200 g Albertol 111 L in ca. 500 ccm Aether gelöst und die Lösung in einen Scheidetrichter von 2 l Inhalt filtriert. Es blieben nur ganz unwesentliche Verunreinigungen auf dem Filter zurück. Diese wurde mit Aether zweimal nachgewaschen.

Die fraktionierten Ausschüttelungen begannen nun mit 2,5 % Ammoncarbonatlösung, woran sich diejenige mit Natriumcarbonatlösung von 2,5 % anschloß, um mit der Verwendung von 5 % Kalihydratlösung beendet zu werden. Vor der Anwendung eines neuen Ausschüttelungsmittels wurde die aetherische Harzlösung stets sorgfältig mit Wasser ausgewaschen.

Der nach Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonatlösung und Sodalösung im Aether gelöst bleibende Harzanteil ging bei der Ausschüttelung mit 5 % Kalihydratlösung gänzlich in diese über. Durch Eingießen in verdünnte Schwefelsäure konnte alles Restharz wieder ausgefällt werden und alsdann in Aether wieder gelöst werden. Diesen, nach Abdunsten des Aethers verbleibenden Teil des Harzes nenne ich, da er von den vorhandenen Harzsäuren durch Ammoncarbonat bzw. Natriumcarbonat befreit ist, den neutralen Harzkörper.

A. Die Harzsäuren.

1. Ausschüttelung mit Ammoncarbonatlösung.

Zuerst schüttelte ich die aetherische Harzlösung mit 2,5 % Ammoncarbonatlösung aus. Hierbei verfuhr ich in der Weise, daß ich heftiges Schütteln vermied, da sich sonst eine Emulsion bildete,

die nur sehr schwer wieder getrennt werden konnte. Die ammoncarbonathaltige wässerige Lösung wurde, nach vollständiger Klärung beider Schichten, was zuerst ca. 12 Stunden in Anspruch nahm, in eine geräumige Porzellanschale abgelassen. Diese Ausschüttelungen mit Ammoniumcarbonatlösung wurden 10 mal wiederholt, dann nahm diese Alkalilösung nichts mehr aus der Harzlösung auf. Die vereinigten Auszüge wurden nun auf dem Wasserbade durch Abdampfen von Aether befreit und alsdann auf freier Flamme auf etwa ½ Liter Flüssigkeit eingeengt. Diese erkaltete Lösung wurde nun in verdünnte Essigsäure eingegossen. Es schied sich hierbei eine Harzsäure in großen, gelblichweißen Flocken aus, die sich oben auf der Flüssigkeit ansammelten, so daß die darunter stehende saure Flüssigkeit durch vorsichtiges Abhebern zum größten Teil entfernt werden konnte. Zum weiteren Auswaschen des Niederschlages wurde Wasser in das zur Ausfällung benützte Becherglas nachgegossen, wieder abgehebert und dies solange fortgesetzt, bis die abgeheberte Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Der Niederschlag wurde nun auf der Saugnutsche gesammelt, nochmals gut ausgewaschen und alsdann auf Tontellern getrocknet.

Die so gewonnene Harzsäure ergab einen positiven Ausfall der Kupferacetatreaktion.

Die Liebermannsche Cholestolreaktion:

rot — violett — grünlich — schmutzig grünlich — braun.

Die Salkowsky-Hesse'sche Cholesterinreaktion:

Chloroform: farblos.
Schwefelsäure: gelblich-braun schwach fluorescierend.
Tropfenfärbung: keine.

Die Hirschsohn'sche Reaktion:

violett — rot — schmutzig violett — schmutzig grau — grün — dunkelbraun.

Der Schmelzpunkt der an Ammoniumcarbonat gehenden Harzsäure lag bei 145° C. Die Säurezahl betrug 138,8, die Verseifungszahl (heiß ½ Stunde) 179,7.

Die Elementaranalyse ergab:

I. C = 75,23 % H = 9,07 %
II. C = 75,02 % H = 9,11 %.

Für Abietinsäure (C_{20} H_{30} O_2) berechnet sich

C = 79,43 % H = 9,95 %.

Diese Zahlen stimmen mit den Analysendaten der aus dem Albertol isolierten Harzsäure nicht überein. Es bleibt aber zu berücksichtigen, daß die Abietinsäure des zu der Herstellung des Kunstharzes verwendeten Kolophoniums beim Fabrikationsprozeß höheren Temperaturen ausgesetzt worden ist. Auch ist es noch nicht bekannt, welche Veränderungen das Abietinsäuremolekül beim Zusammen-

schmelzen mit dem Kunstharzkörper erlitten hat, etwa durch Abspaltung von CO_2 aus dem Molekül, so daß diese Analysenresultate keine sicheren Schlußfolgerungen auf die Zusammensetzung dieser von mir isolierten Harzsäuren zulassen. Am nächsten würde wohl die Vermutung liegen, daß es sich um eine Abieninsäure oder eine Abietinolsäure handeln könnte. Bei der Mikrosublimation zeigte das Sublimat unter dem Mikroskope eine amorphe Struktur.

2. Ausschüttelung mit Natriumcarbonatlösung.

In analoger Weise wie oben geschildert schüttelte ich die bei der Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonat zurückgebliebene aetherische Harzlösung nunmehr mit 2,5 % Natriumcarbonatlösung aus.

Schon nach 6 Ausschüttelungen mit je 100 ccm der Sodalösung zeigte es sich, daß diese nichts mehr aus der Aether-Harzlösung aufnahm.

Die vereinigten Ausschüttelungsanteile wurden durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Aether befreit und nach dem Erkalten in verdünnte Essigsäure langsam unter stetem Umrühren eingegossen. Es fiel in großen Flocken ein fast reinweißer Niederschlag aus, der sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte. Durch Abhebern der sauren Flüssigkeit und mehrmaliges Nachgießen von Wasser wurde der Niederschlag zuerst im Fällungsgefäß, dann auf dem Saugfilter gut ausgewaschen.

Dann wurde er auf Tontellern getrocknet.

Bei den nun angestellten Versuchen zur Identifizierung ergab die Harzsäure folgende Ergebnisse:

Die Kupferacetatreaktion fiel positiv aus.

Die Liebermann'sche Cholestolreaktion:

rot — violett — schmutzig grün — braun.

Die Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:

Chloroform: farblos.
Schwefelsäure: gelblichbraun — schwach fluorescierend.
Tropfenfärbung: keine.

Der Schmelzpunkt der an Natriumcarbonat gehenden Harzsäure lag bei 146° C, die Säurezahl direkt bestimmt lag bei 178,9, die Verseifungszahl (heiß) betrug 179,9.

Die Elementaranalyse ergab:

I. C = 75,68 % H = 9,13 %
II. C = 75,46 % H = 9,04 %.

Auch bei dieser, durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung gewonnenen Harzsäure stimmen die Resultate der Elementaranalyse nicht mit den für die Abietinsäure (C_{20} H_{30} O_2) berechneten Analysenwerten überein. Die gleichen Schlußfolgerungen, wie bei der mit Ammoniumcarbonatlösung gewonnenen Harzsäure sind auch hier am Platze.

Ich möchte nicht unterlassen, auf eine interessante Beobachtung hinzuweisen, die ich bei der Feststellung von Säurezahl und Verseifungszahl machen konnte. Studer[22]) gibt in seiner Arbeit „Ueber das amerikanische Colophonium" an, daß seine α-Abietinsäure, die er bei der Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonat gewinnt, sogenannte Esterzahlen ergibt, während er bei der mit Natriumcarbonat erhaltenen γ-Abietinsäure keine Esterzahlen erhalten hat.

Die gleichen Beobachtungen konnte ich bei den von mir isolierten Harzsäuren machen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß bei der Herstellung des Albertoles ein Kolophonium amerikanischer Herkunft verwendet worden ist, bzw. eine aus solchem hergestellte Roh-Abietinsäure.

B. Der Neutralkörper.

Die von der Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonat- und Natriumcarbonatlösung zurückgebliebene aetherische Harzlösung wurde nun entwässert und dann der Aether abdestilliert. Ich erhielt einen geruchlosen, durchsichtigen Rückstand, dessen Farbe nur ein wenig dunkler war als das Ausgangsmaterial. Von 100 g Harz erhielt ich 72 g dieses, von mir „Neutralkörper" genannten Rückstandes. Dieser Körper dürfte wohl zum größten Teile der Kunstharzkörper sein, also ein Phenolaldehydharz, welches zur Kondensation mit der Abietinsäure verwendet worden war.

Der Körper zeigte schlechte Löslichkeit in Alkohol und Petroläther, wohl aber war er in Aether vollkommen und klar löslich.

Ich löste nun denselben wieder in 200 ccm Aether, und zwar in der Weise, daß ich ihn zuerst in wenig Aether in Lösung brachte und alsdann den Rest des Lösungsmittels zugab. Die aetherische Lösung goß ich nun langsam unter Umrühren in 300 ccm unter 40° siedenden Petroläther. Es fiel ein reinweißer Niederschlag aus, den ich abfiltrierte und bei ca. 60° C trocknete. Von der Aether-Petroläther-Lösung destillierte ich nunmehr das Lösungsmittel ab. Es blieb ein hellgelber Körper zurück von zäher Konsistenz, ohne die guten Harzeigenschaften des Ausgangsharzes.

Ich stellte sowohl mit dem Petroläthernieder schlag als auch mit dem Rückstand aus der Aether-Petroläther lösung je einen Autoxydationsversuch an.

Beide Körper erwiesen sich als autoxydabel. Der Petroläther-Niederschlag zeigte beim Steigrohrversuch eine Steighöhe der Quecksilbersäule von 5 mm, der Rückstand eine solche von 20 mm.

Mit dem Petroläther-Niederschlag stellte ich außerdem auch die qualitativen Harzreaktionen an.

1. Die Kupferacetatreaktion fiel negativ aus.
2. Die Liebermann'sche Cholestolreaktion: violett—schmutzig—violett —gelblich—grün, gelb — braun.

---

[22]) Dissertation Bern.

3. Die Hirschsohn'sche Reaktion:

violett — blau — schmutzig blau — nach 24 Stunden braun.

4. Die Salkowsky-Hesse'sche Reaktion:

Chloroform: farblos.
Schwefelsäure: gelb, ohne Fluorescenz,
Tropfenfärbung: keine.

Bei der fraktionierten Zerlegung erhielt ich aus 100 g in Prozenten:

1. Saurer Anteil 27,4 %
2. Neutraler Anteil 72,6 %;

davon waren:

a) Petrolaether löslich 43,6 g = 60,06 %,
b) Petrolaether unlöslich 29,0 g = 39,94 %.

Mit dem „Neutralkörper" führte ich nun auch noch eine katalytische Hydrierung durch, indem ich denselben mit Zinkstaub gemischt im Wasserstoffstrome destillierte.

Ich erhielt ein bräunliches Destillat, welches stark grünlich fluorescierte. Die Destillation erfolgte von 250° — 330° C.

Die Elementaranalyse dieses Destillates ergab:

I. C = 81,47 % H = 9,47 %
II. C = 82,09 % H = 10,03 %

Das Resultat war also etwa das gleiche wie bei der Untersuchung der Destillate aus der Zinkstaubdestillation des Harzes selbst. Auch Geruch und Aussehen waren gleich.

Sublimationsversuche.

Es wurden sowohl mit dem Harze direkt wie mit den Harzsäuren und auch dem Neutralkörper Sublimationsversuche angestellt. Sie verliefen in folgender Weise:

1. Die Sublimation des Harzes direkt ergab ein gelbes Sublimat. Bei der Betrachtung unter dem Mikroskope zeigten sich, in eine gelbe ölige Masse eingebettet, eine große Menge von Kristallnadeln und -blättchen, die in ihrem Aussehen an Retenkristalle erinnerten. Ein zum Vergleich mit Reten angestellter Versuch zeigte ähnliche Kristallbildungen.
2. Die in Ammoniumcarbonat lösliche Harzsäure ergab ein amorphes, braunes, öliges Sublimat. Ebenso
3. die in Natriumcarbonat lösliche Harzsäure.
4. Der „Neutralkörper" lieferte ein aus braunen Oeltröpfchen bestehendes Sublimat.

Destillation des Harzes mit Schwefel.

Der Ausfall der pyrogenen Sublimation des Harzes und der Eintritt von Kristallbildungen ließen den Gedanken aufkommen, daß es möglich sein könnte, aus dem Harze durch die Schwefeldestillation zu Körpern zu gelangen, ähnlich wie bei der Destillation des Kolophoniums mit Schwefel.

In erster Linie hatte ich hier das Reten im Auge. Ich mischte daher 100 g des gepulverten Harzes mit 35 g Schwefelpulver und füllte dieses Gemisch in eine Retorte von 500 ccm Inhalt. Die Retorte wurde durch einen Vorstoß mit einem Vorlagegefäß verbunden, das zur Kühlung in ein Gefäß mit Wasser gestellt wurde. Die Vorlage wiederum hatte eine Ableitung durch eine Waschflasche mit 30 % Kalilauge, um den bei der Destillation voraussichtlich entstehenden Schwefelwasserstoff zu absorbieren. Der Versuch wurde wegen der zu erwartenden Entwicklung übelriechender Gase in dem Abzug ausgeführt.

Es wurde nunmehr die Destillation eingeleitet. Um zu starkes Schäumen zu vermeiden, wurde zuerst nur mit ganz kleiner Flamme erhitzt. Sofort begann das Harz-Schwefelgemisch zu schmelzen und die Reaktion begann. Es trat heftiges Schäumen des Reaktionsgemisches ein und eine starke Entwicklung übelriechender Gase, neben Schwefelwasserstoff, der zum größten Teile von der Laugenwaschflasche absorbiert wurde. Trotz großer Vorsicht war das Schäumen des Retorteninhaltes so stark, daß öfters die Heizung vollkommen unterbrochen werden mußte. Nach etwa 15 Minuten war die heftige Reaktion anscheinend beendet. Ich erhitzte nun stärker, und zwar bei normalem Druck auf 200° C. Nun wechselte ich die Vorlage und führte die Destillation unter stark vermindertem Drucke (bei 40 mm) weiter. Ich trieb die Temperatur auf 250° C. Es ging nun ein gelbliches, öliges Destillat über. Ich erhitzte solange, bis in der Retorte nur noch eine schwarze, pechähnliche Masse zurückgeblieben war.

Nach dem Erkalten zeigte es sich, daß die Retorte und der Hals derselben von glänzenden, perlmutterartig gefärbten Kristallblättchen bedeckt war. Im Hals der Retorte war außerdem, im kühleren Teile sowie im Vorstoß kurz vor der Vorlage eine gelbliche, kristallinische Masse abgesetzt. Das Destillat selbst, welches zuerst ölig salbenartige Konsistenz aufwies, war nach 24 Stunden erstarrt und hatte Honigkonsistenz. Eine kleine Probe des Destillates, unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte eine große Anzahl von kleinen Kristallnadeln in einer gelben, fluorescierenden, ölig-harzartigen Grundmasse eingeschlossen. Durch das Studium der Arbeit von B. Studer „Ueber das amerikanische Colophonium" beeinflußt, kam ich auf den Gedanken, daß es sich hier um eine ähnliche Erscheinung handeln würde wie sie Studer bei der Destillation von Harzöl beobachtet hatte. Daß es sich bei der Kristallbildung also um die Bildung von Reten $C_{18}H_{18}$ handeln würde. Die Möglichkeiten der Bildung dieses

Körpers hielt ich durchaus für gegeben, war mir doch bekannt, daß bei dem Fabrikationsgang der Albertolwerke zur Herstellung ihrer „Albertole" Kolophonium, bzw. aus diesem hergestellte Abietinsäure in Anwendung gebracht wurde. Andererseits war es ja natürlich durchaus nicht vorauszusehen, welche Veränderung die Kolophoniumbestandteile bei der Kondensation mit dem Phenolaldehydharz erleiden könnten. Wußte ich doch aus meinen vorausgegangenen Versuchen, daß die Abietinsäure als solche sicher nicht mehr vorhanden war.

Ich löste nun vorsichtig die kristallinischen Ausscheidungen aus der Retorte ab. Ein Lösungsversuch hatte mir gezeigt, daß die Kristalle in Alkohol löslich waren, ebenso in Aether, Benzol, Benzin und Petrolaether. Um nicht unnötig viel Schwefelbestandteile mitzulösen, wählte ich als Lösungsmittel kalten 70 %-igen Alkohol. Den in der Retorte zurückgebliebenen Rest von Pech gewann ich durch Zertrümmern der Retorte, pulverte ihn im Mörser und extrahierte ihn alsdann zwei Stunden am Rückflußkühler mit Alkohol. Das in der Vorlage befindliche Destillat mischte ich durch Anreiben gleichfalls mit Alkohol und schüttelte es hiermit 1 Stunde kalt aus. Alle alkoholischen Lösungen vereinigte ich nun; sie waren gelblich gefärbt. Ein Versuch, eine kleine Menge auf dem Uhrglase einzudampfen, ergab einen kristallinischen Rückstand. Ich hatte also den erwünschten Kristallkörper in alkoholischer Lösung erhalten. Die Kristalle waren allerdings noch stark verunreinigt gelblich gefärbt. Ich schüttelte daher die alkoholische Lösung mit Tierkohle und filtrierte alsdann. Die Lösung war noch schwach gelb gefärbt.

Nunmehr engte ich auf dem Wasserbade stark ein und stellte das Gefäß bedeckt, vor Sonnenlicht geschützt, zur Kristallisation beiseite. Nach 24 Stunden hatten sich am Boden des Becherglases glänzende Kristallblättchen abgeschieden. Sie waren noch nicht ganz reinweiß, sondern immer noch etwas gelb gefärbt. Zweimaliges Umkristallisieren mit Hilfe von Tierkohle aus Alkohol brachte mir glänzende, weiße, wie Perlmutter schimmernde Kristallblättchen. Ich filtrierte die Kristalle auf dem Saugfilter ab und trocknete 48 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure. Die Substanz war analysenrein.

Nunmehr hieß es, durch Analyse den Körper zu identifizieren.

Die Löslichkeit des Körpers war folgende: Leichtlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sowie in siedendem Eisessig. In Alkohol waren die Kristalle kalt etwa im Verhältnis 1 : 30 löslich, heiß dagegen sehr leicht.

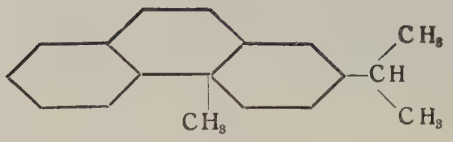
Ich machte alsdann eine Elementaranalyse; diese ergab:

I. C = 92,13 % H = 7,68 %.
II. C = 92,21 % H = 7,75 %.

Der Schmelzpunkt betrug:

98,0° 98,5° 98,6° 98,0°.

Der berechnete Wert für Reten, C_{18} H_{18}



= Methylisopropylphenanthren.

beträgt:

C = 92,30 % H = 7,69 %,

der Schmelzpunkt:

98,0 — 98,5° C.

Diese Zahlen stimmen also mit den von mir gefundenen Werten sehr gut überein.

Zur weitern Bestätigung stellte ich nun aus dem Körper ein Chinon dar, das Retenchinon, C_{18} H_{16} O_2.

Ich verfuhr hierbei folgendermaßen: Ich löste 0,5 g meines Retens in 1,75 ccm Eisessig. Diese Lösung trug ich nun in eine erkaltete Lösung von 0,95 g Cr O_3 in 5 ccm Eisessig ein. Das Gemisch erhitzte ich 2 Stunden am Rückflußkühler und stellte alsdann zur Kristallisation beiseite. Nach 24 Stunden war die Abscheidung von flachen, orangefarbenen Kristallnadeln erfolgt. Ich sammelte diese auf einem kleinen Saugfilter und wusch solange mit kaltem Alkohol nach, bis die Waschflüssigkeit orangefarben ablief. Dann trocknete ich die Kristalle über Schwefelsäure im Exsiccator. Von dieser Substanz machte ich gleichfalls eine Elementaranalyse.

Die gefundenen Werte betrugen:

C = 81,96 % H = 6,17 %
C = 81,84 % H = 6,24 %.

Der Schmelzpunkt lag bei:

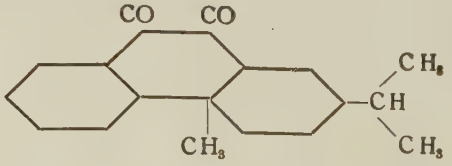
197,5° C 197,0° C 196,8° C 197,5° C.

Die berechneten Werte für Retenchinon, C_{18} H_{16} O_2 waren:

C = 81,78 % H = 6,11 %.

Der Schmelzpunkt für dasselbe lag bei 197,5° C.

Dieser Körper war also Retenchinon.



Alsdann kochte ich die weingeistige Lösung des Körpers mit überschüssiger Pikrinsäure. Nach dem Erkalten schieden sich orangegelbe Nadeln ab. Diese wurden abfiltriert und 24 Stunden über

Schwefelsäure getrocknet. Alsdann wurde der Schmelzpunkt genommen. Er lag bei

123,5° C 124° C 122,8° C 123,5° C.

Der Schmelzpunkt des Retenpikrates $C_{18}\ H_{18}$ — $C_6\ H_2\ (N\ O_2)_3\ O\ H$ liegt bei 123° bis 124° C.

Mit dem Retenchinon $C_{18}\ H_{16}\ O_2$ führte ich nun noch Reaktionen aus.

1. Dasselbe war löslich in Schwefelkohlenstoff, in Benzol, in Eisessig beim Erwärmen, schwerer in Alkohol.
2. In konzentrierter Schwefelsäure war dasselbe mit grüner Farbe löslich.
3. Die weingeistige Lösung gab beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge eine schöne weinrote Farbe, die beim Schütteln mit Luft verschwand, beim Erwärmen aber wiederkehrte.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen geht einwandfrei hervor, daß es sich bei dem aus dem Albertole durch Destillation mit Schwefel abscheidenden Kristallkörper um Reten $C_{18}\ H_{18}$ handelt.

Zusammenfassung.

Durch die Untersuchung wurde festgestellt, daß die Albertole in die Gruppe der Kunstharze zu rechnen sind, die Tschirch treffend als „Naturkunstharze" kennzeichnet.

Sie bestehen aus dem wirklichen Kunstharzkörper, einem Phenolaldehydharze, und dem mit diesem kondensierten Kolophonium bzw. der aus dem Kolophonium hergestellten Rohabietinsäure.

Es wurde von mir experimentell nachgewiesen, daß das Verfahren, welches Tschirch so oft bei der Untersuchung der Kunstharze mit Erfolg angewendet hat, auch bei dieser Kunstharzgruppe nicht versagt. Ist es doch als gelungen zu bezeichnen, den Kunstharzkörper, von mir „Neutralkörper" genannt, von den Bestandteilen des Kolophoniums zu trennen.

Durch die katalytische Hydrierung ist die Bildung kristalliner Körper nicht erreicht worden. Auch waren die bei der Destillation mit Zinkstaub erhaltenen Destillate nach Abtrennung der Phenole stets noch sauerstoffhaltig. Die Vermutung liegt nahe, daß dieser Sauerstoff vielleicht in festgebundener Form, etwa als Keton-Sauerstoff oder in Form von Aldehyden vorhanden sein könnte. Es wäre aber auch möglich, daß es sich um Körper nach Art der Terpenoxyde handelt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung wären vielleicht nicht uninterressant.

Daß es bei der Destillation mit Schwefel gelungen ist, die Bildung von Reten ($C_{18}\ H_{18}$) einwandfrei festzustellen, ist ein interessantes

Resultat. Es ist also bei dem Fabrikationsgange, mit seinen sicherlich sehr eingreifenden Reaktionen, keine Zerstörung des Phenanthrenkerns eingetreten. Diese Feststellung ist so klar und eindeutig, daß man sie geradezu als eine Identitätsreaktion für die öllöslichen Kunstharzerzeugnisse (Kunst-Kopale) der Albert-Werke ansprechen kann.

Auch das Verhalten der Albertole im ultravioletten Lichte der Analysenquarzlampe zeigt eine scharfe Trennung zwischen den reinen Phenolaldehydharzen und den Kunstharzen, die einen Zusatz von Naturharz erfahren haben.

Hinsichtlich der Autoxydation wurde festgestellt, daß nicht nur die Abietinsäure der autoxydable Teil ist, sondern daß auch der Kunstharzkörper der Einwirkung des Sauerstoffs zugängig ist.

Gegen Säuren und Laugen sind die öllöslichen Albertole sehr widerstandsfähig, eine Eigenschaft, auf die sich ohne Frage zum großen Teil auch der gute Ruf der Albertole in der Lackindustrie gründet. Wie alle Kunstharzhersteller, so haben auch die Albertwerke bei der Fabrikation ihrer „Albertole" sich in erster Linie von dem Gedanken leiten lassen, „Harze" zu erzeugen, die in ihren physikalischen Eigenschaften den Naturharzen möglichst nahekommen. Auf die chemische Konstitution hat man bei der Herstellung von Kunstharzen bekanntlich keine Rücksichten genommen und auch keineswegs an die Erfahrungen angeknüpft, die auf dem Gebiete der Naturharzforschung in so reichem Maße gemacht worden sind (T s c h i r c h).

Man wollte eben nur Erzeugnisse schaffen, die der Harz verarbeitenden Industrie, vorzüglich der Lackindustrie, einen mindestens gleichwertigen Ersatz boten. Das ist auch wohl in vollem Maße gelungen! Denn alle Kunstharze von Ruf sind in physikalisch-technischer Beziehung den Naturharzen gleichwertig oder sogar überlegen.

Die Beziehungen, welche sich vom Naturharz zum Kunstharz knüpfen, liegen also in erster Linie auf physikalisch-technischem Gebiete.

Der Nachweis des Retens ist allerdings auf der Seite der „Chemischen Beziehungen" zu buchen.

Lebenslauf

Geboren am 9. April 1885 zu Bielefeld als Sohn des Kaufmanns Reinhold Niemann, besuchte ich die Gymnasien zu Bielefeld und Düsseldorf. Ich widmete mich alsdann dem Studium der Pharmazie und bestand die pharmazeutische Vorprüfung vor der staatlichen Prüfungskommission in Düsseldorf am 19./20. Juni 1905 mit der Zensur „Sehr gut". Nach Ableistung der durch die Prüfungsordnung vorgeschriebenen Assistentenjahre erhielt ich an der Universität in Bonn die akademisch-pharmazeutische Ausbildung und bestand im November 1908 vor der Prüfungskommission in Bonn die pharmazeutische Staatsprüfung mit der Note „Sehr gut". Ich wandte mich nun dem Studium der Nahrungsmittelchemie zu und erhielt im Dezember 1911 den Ausweis als geprüfter Nahrungsmittelchemiker, nachdem ich die vorgeschriebene Staatsprüfung an der Universität in Bonn mit dem Prädikat „Sehr gut" bestanden hatte.

Vom 1. April 1910 bis zum 1. Oktober 1912 war ich als wissenschaftlicher Assistent am Landwirtschaftlichen Versuchsinstitut der Universität Bonn bei Prof. Dr. Neubauer tätig.

Am 1. Oktober 1912 übernahm ich die Stellung eines Chefchemikers bei den Dillinger-Hüttenwerken in Dillingen a. d. Saar. Am 1. Juli 1924 wurde ich durch die politischen Verhältnisse im Saargebiet gezwungen, meine Stellung aufzugeben. Ich trat als Assistent in das Lebensmittel-Untersuchungsamt der Stadt Bonn ein, welches mit der Apotheke der Heil- und Pflegeanstalt der Rheinprovinz verbunden ist.

Zum Sommer-Semester 1929 bezog ich die Universität Bern, um unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Tschirch zu promovieren.

Seit dem 1. April 1930 bekleide ich die Stelle des 1. Assistenten am pharmazeutischen Institut der Universität Bern.